

# **Thermisch reversibel vernetzte Polymermatrices für neuartige Faserverbund-Werkstoffe**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

**Marcel Inhestern M.Sc.**

geboren in Recklinghausen

Institut für Organische Chemie  
der  
Universität Duisburg-Essen

**September 2016**

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2014 bis September 2016 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Carsten Schmuck am Institut für organische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 19.12.2016

Gutachter:	Prof. Dr. Carsten Schmuck
	Prof. Dr. Mathias Ulbricht
Vorsitzender:	Prof. Dr. Oliver Schmitz

# Danksagung

Dieser Arbeit wäre ohne die unermüdliche Hilfe vieler unterschiedlicher Menschen in dieser Form nicht möglich gewesen. Nach drei spannenden wie fordernden Jahren möchte ich mich daher in aller Form bei allen die mir in diesen drei Jahren in unterschiedlichster Form beigestanden haben bedanken.

Mein Dank gilt zunächst Herrn Prof. Dr. Carsten Schmuck für die Möglichkeit, dieses spannende Thema bearbeiten zu dürfen. Ich fühlte mich jederzeit hervorragend betreut und konnte alles offen und ehrlich kommunizieren.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Mathias Ulbricht für die Übernahme des 2. Gutachtens.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinem Arbeitgeber der Evonik Industries AG für das Vertrauen dieses Projekt zunächst als Doktorand und mittlerweile als Projektleiter, voranbringen zu dürfen, bedanken.

Ein besonderes Dankeschön verdienen meine ersten Chefs im Evonik Konzern. Vielen Dank Martina, dass du den Kontakt zum Projekthaus Composites hergestellt hast und mir so den Weg bereitet hast, in so einem wunderbaren Team meine Doktorarbeit anzufertigen zu könne. Vielen Dank Sandra, dass du mir diese Aufgabe mit so jungen Jahren zu getraut hast. Und vielen Dank an alle anderen Mitglieder in diesem Team, für die offenen Gespräche, die angeregten Diskussionen und die wertvollen Hilfestellungen. Vielen Dank, dass ihr mit mir eure Erfahrungen geteilt habt und ich so viel von euch lernen durfte. Gleiches gilt auch für die gesamte Creavis, die bedingungslos an den Erfolg dieses Projekts geglaubt haben. Ich möchte mich auch bei meinem jetzigen Chef bedanken. Lieber Hans vielen Dank dafür, dass du mir die Chance gegeben hast, dieses außerordentliche Projekt auch in den operativen Einheiten weiterzuführen. Vielen Dank auch an alle Kollegen aus dem Innovation Management oder aus anderen Bereichen der Evonik, die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Vielen Dank auch an meine Familie, dass ich mich immer mental wie finanziell unterstützt habt und mir so die Möglichkeit gegeben habt, diesen langen Weg ohne Ängste gehen zu können.

Ich möchte mich auch bei meiner Freundin Marina bedanken. Liebe Marina, vielen Dank, dass du mich in den letzten Jahren ausgehalten hast. Ich danke dir von ganzem Herzen, dass du beim kleinsten Anflug von Zweifeln, sofort die richtigen Worte gefunden hast. Du warst mein Ruhepol in dieser stressigen und turbulenten Zeit.

Ein besonderes Dankeschön geht auch an meinen Großvater. Lieber Opa, vielen Dank, dass du mir in den letzten 27 Jahren so viel vermittelt hast. Vielen Dank, dass du mir ein Leitbild, eine Art des Umgangs vermittelt hast, der die Basis für alles was ich erreicht habe darstellt. Vielen Dank für die unbeschreibliche Hilfestellung in allen Lebenslagen. Ich werde dir für immer Dankbar sein.

Und zu guter Letzt. Lieber Georg, vielen Dank für die Möglichkeit dein letztes großes Projekt in der Evonik mit allen Höhen und Tiefen mit dir gehen zu dürfen. Du bist als Chef, du bist als Mensch und nach drei Jahre vor allem als Freund etwas ganz besonderes. Ich habe so viel von dir lernen dürfen und werde es auf meine Art hier in diesem Konzern weiterführen. Ohne die zahlreichen Gespräche in unserem SI Raum;) wäre ich vermutlich nicht in der Lage gewesen, diese Arbeit in dieser Form und Qualität und besonders mit dem Spaß den wir gehabt haben abliefern zu können. Vor allem möchte ich dir aber dafür danken, dass du mit ein Beispiel dafür warst, dass erfolgreiches Arbeiten nicht im Gegensatz zu Spaß oder Menschlichkeit steht, sondern dass beides untrennbar zusammengehört.

Vielen Dank!



# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung und Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1</b>	<b>Grundlagen von Polymeren und Polymernetzwerken .....</b>	<b>6</b>
2.1.1	Irreversibel kovalente Polymere und Polymernetzwerke .....	8
<b>2.2</b>	<b>Reversible Vernetzungsmechanismen .....</b>	<b>10</b>
2.2.1	Reversible nicht kovalente Polymere und Polymernetzwerke.....	11
2.2.1.1	Supramolekulare Polymere und Polymernetzwerke .....	11
2.2.1.2	Supramolekulare Polymerisation .....	14
2.2.2	Reversibel kovalent vernetzbare Polymere und Polymernetzwerke.....	16
2.2.2.1	Diels-Alder- und Retro-Diels-Alder-Reaktion.....	17
<b>2.3</b>	<b>Theorie der Netzworkebildung und Gelbildung.....</b>	<b>21</b>
2.3.1	Vernetzungs-Reaktion und Umsatz am Gelpunkt.....	21
2.3.2	Besonderheiten bei neuartigen thermisch reversiblen Polymernetzwerken auf Diels-Alder Basis .....	25
2.3.3	Inhomogenität und Defekte in Polymernetzwerken .....	28
<b>2.4</b>	<b>Faserverbundwerkstoffe .....</b>	<b>31</b>
2.4.1	Allgemein.....	31
2.4.2	Verstärkungsfasern .....	32
2.4.3	Herstellungsprozesse von Faserverbundwerkstoffen.....	33
<b>3.</b>	<b>Methoden .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1</b>	<b>Messverfahren.....</b>	<b>37</b>
3.1.1	Mechanische Analysen .....	37
3.1.1.1	Zugversuch nach DIN EN ISO 527-1 und 527-4.....	37
3.1.1.2	3-Punkt Biegeversuch nach DIN EN ISO 178 und 14125 .....	38
3.1.1.3	Charpy Schlagzähigkeit nach DIN EN ISO 179 .....	39
3.1.1.4	Interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) nach DIN EN ISO 14130 .....	40

3.1.1.5	Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) nach ISO 6721-5 .....	41
3.1.2	Thermische Analysen.....	42
3.1.2.1	DSC.....	42
3.1.2.2	Rheologie .....	42
3.1.2.3	Dilatometrie .....	43
3.1.3	Spektroskopische Verfahren .....	44
3.1.3.1	Infrarot Spektroskopie (IR).....	44
3.1.3.2	Raman Spektroskopie .....	44
3.1.4	Sonstige.....	45
3.1.4.1	Raster Elektronen Mikroskopie (REM) .....	45
3.1.4.2	Gel-Permeations-Chromatographie .....	45
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>Entwicklung eines neuartigen thermisch reversiblen kovalenten Polymernetzwerkes .....</b>	<b>47</b>
<b>4.2</b>	<b>Charakterisierung der mechanischen und thermischen Eigenschaften .....</b>	<b>52</b>
4.2.1	Charakterisierung der thermischen Eigenschaften.....	52
4.2.1.1	Thermische Eigenschaften der Diels-Alder-Komponenten .....	52
4.2.1.2	Thermische Eigenschaften des Diels-Alder funktionalisierten Polymers .....	56
4.2.2	Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften.....	59
<b>4.3</b>	<b>Optimierung des entwickelten Polymers .....</b>	<b>62</b>
4.3.1	Additivierung .....	62
4.3.1.1	Additivierung mit Schlagzähmodifizier .....	62
4.3.1.2	Einflüsse der Molekulargewichtsverteilung und des PDI .....	67
4.3.2	Einflüsse des Molekulargewichts, der Netzbogenmasse und der Funktionalität... 74	
4.3.2.1	Einfluss des Molekulargewichts, der Netzbogenmasse und der Funktionalität auf die mechanischen Eigenschaften.....	75
<b>4.4</b>	<b>Einfluss der Temperatur auf die Materialsteifigkeit.....</b>	<b>83</b>
<b>4.5</b>	<b>Bestimmung des Wirkungsgrades der Diels-Alder-Reaktion .....</b>	<b>86</b>
4.5.1	Ergebnisse der Wirkungsgradbestimmung mittels Dilatometer .....	86

4.5.2	Einfluss der Funktionalität auf die thermischen Eigenschaften.....	92
4.5.2.1	Einfluss der Funktionalität auf den Gelpunkt .....	94
4.6	<b>Zusammenfassung der Matrixentwicklung und Matrixoptimierung.....</b>	<b>98</b>
5.	<b>Entwicklung und Charakterisierung einer neuen Prozesskette zur Herstellung von FVK Bauteilen aus neuartigen thermisch reversiblen Polymernetzwerken .....</b>	<b>105</b>
5.1	<b>Beschichtungsanlage und Beschichtungsprozess.....</b>	<b>107</b>
5.2	<b>Entwicklung eines neuartigen Herstellungsprozesses für Lamine auf der Basis des thermisch reversiblen Polymernetzwerks.....</b>	<b>113</b>
5.2.1	Herstellung im Labormaßstab – Konzept .....	115
5.2.1.1	Prozess A1 - Laborversuche ohne Isolationsschicht .....	115
5.2.1.2	Prozess A2 - Laborversuche mit Isolationsschicht .....	121
5.2.1.3	Prozess B – Herstellung im Doppel-Diaphragma-Umformverfahren (DDF) .....	126
5.2.1.4	Umformungsversuche in der DDF-Anlage .....	137
5.2.2	Automatisierter Herstellungsprozess im Industriemaßstab.....	142
5.3	<b>Bauteilherstellung mit einem Multi-Material-Ansatz .....</b>	<b>155</b>
5.3.1	Charakterisierung der angespritzten Bauteile .....	156
5.4	<b>Fazit Prozessentwicklung.....</b>	<b>164</b>
6.	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>168</b>
7.	<b>Summary .....</b>	<b>170</b>
8.	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>172</b>
8.1	<b>Methoden und Geräte .....</b>	<b>172</b>
8.2	<b>Herstellung Polymermatrix und Dispersionen-V8.2 .....</b>	<b>176</b>
8.2.1	Zusammensetzung der hergestellten Proben aus Dispersionen .....	179
8.2.2	Herstellung gefriergetrockneter Proben aus der Dispersion-V.8.2.2 .....	183
8.2.3	Herstellung der Platten aus getrockneter Dispersion-V-8.2.3.....	185
8.2.4	Herstellung von Prüfkörpern-V8.2.4 .....	187
8.2.4.1	Additivierung mit Schlagzähmodifizier .....	189
8.2.4.2	Einflüsse der Molekulargewichtsverteilung und des PDI .....	190

8.2.4.3	Einfluss des Molekulargewichts, der Netzbogenmasse und der Funktionalität auf die mechanischen Eigenschaften.....	191
8.2.4.4	Einfluss der Temperatur auf die Materialsteifigkeit .....	192
8.2.4.5	Ergebnisse der Wirkungsgradbestimmung mittels Dilatometer.....	193
8.2.4.6	Einfluss der Funktionalität auf den Gelpunkt .....	194
8.2.5	Herstellung von Prepregs und Laminaten-V.8.2.5.....	196
8.2.5.1	Beschichtungsanlage und Beschichtungsprozess.....	198
8.2.5.2	Herstellung im Labormaßstab – Konzept .....	202
8.2.5.3	Automatisierter Herstellungsprozess im Industriemaßstab .....	206
8.2.5.4	Bauteilherstellung mit einem Multi-Material-Ansatz .....	208
<b>9.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>212</b>
<b>10.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>225</b>
<b>10.1</b>	<b>A1 – Prüfbericht IR- und Raman-Spektroskopie.....</b>	<b>225</b>
<b>1.</b>	<b>Prüfbericht Nr. A150003529.....</b>	<b>225</b>
<b>10.2</b>	<b>A2-Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Proben aus dem Herstellungsprozess im Labormaßstab an der Universität Paderborn ohne Isolationsschicht .....</b>	<b>231</b>
<b>10.3</b>	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>232</b>
<b>10.4</b>	<b>Erklärung .....</b>	<b>233</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vergleich der spezifischen mechanischen Eigenschaften von Stahl, Aluminium und Kohlenstofffaser verstärkten Kunststoffen (CFK) (4) .....	1
Abbildung 2: Vergleich der Vor- und Nachteile von Thermoplasten und Duroplasten .....	3
Abbildung 3: Funktionsprinzip einer thermisch reversiblen Vernetzung .....	4
Abbildung 4: Reaktion der Diels-Alder Funktionalitäten .....	5
Abbildung 5: Reaktionsschema der Epoxidharzhärtung über Öffnung des Epoxidrings .....	8
Abbildung 6: Phasenübergänge während der Härtung von klassischen Duroplasten im TTT-Diagramm (22)·(23)·(24) .....	9
Abbildung 7: Reversible Vernetzungsmechanismen .....	10
Abbildung 8: Wechselwirkungen zum Bindungsaufbau von Supramolekularen Polymeren ..	11
Abbildung 9: Schematische Darstellung der drei Polymerisationsmechanismen von supramolekularen Strukturen (34).....	15
Abbildung 10: Übersicht einiger reversibler kovalenter Bindungsmechanismen.....	17
Abbildung 11: Diels-Alder-Reaktion zwischen 1,3-Butadien und Ethen zu Cyclohexen .....	18
Abbildung 12: Grenzorbitalschema der Diels-Alder-Reaktion mit normaler Elektronenverteilung (69). .....	19
Abbildung 13: Thermoreversible Diels-Alder - Reaktion zwischen Furan- und Maleinimid-Derivaten. ....	20
Abbildung 14: Beispiel für eine Wiederholungseinheit mit einem Molekulargewicht $M_f$ mit einem molaren Anteil an Acrylaten mit Dien-Funktionalität von 10 % .....	22
Abbildung 15: Beispiel für eine Wiederholungseinheit mit einem Molekulargewicht $M_f$ mit einem molaren Anteil an Acrylaten mit Dienfunktionalität von 5 Prozent.....	23
Abbildung 16: Diels-Alder-Gleichgewicht für die Netzwerkauflösung bei steigender Temperatur .....	26
Abbildung 17: Schematische Darstellung der Gelpunktverschiebung in Abhängigkeit der Funktionalität $f_e$ und der Temperatur .....	27
Abbildung 18: Gittermodell zur Darstellung eines idealen Polymernetzwerkes .....	28
Abbildung 19: Schematische Darstellung von möglichen Netzwerkdefekten in einem realen Polymernetzwerk (84) .....	29
Abbildung 20: Schematischer Aufbau eines Handlaminier-Prozesses (104).....	34
Abbildung 21: Schematischer Ablauf eines RTM-Prozesses (106).....	34
Abbildung 22: Schematischer Ablauf eines Pultrusions-prozesses (107).....	35
Abbildung 23: Schematische Darstellung einer Anlage zur Herstellung von Prepregs (110). 35	

Abbildung 24: Schematische Darstellung eines Thermo-Moulding Prozesses zur Herstellung von Composites (111) .....	36
Abbildung 25: Schematische Darstellung eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms aus dem Zugversuch .....	37
Abbildung 26: Aufbau (Kerb-) Schlagversuch nach Charpy (112)·(113) .....	39
Abbildung 27: Schematischer Aufbau eines Schlagpendelwerks nach Charpy (113)·(114) .	39
Abbildung 28: Phasenverschiebung $\Delta\omega$ eines elastischen, eines viskosen und eines visko-elastischen Werkstoffes im Vergleich (120) .....	41
Abbildung 29: Schematischer Aufbau eines Dilatometers (123).....	43
Abbildung 30: Schematische Darstellung des Co-Polymers aus den eingesetzten Acrylaten.	48
Abbildung 31: Struktur des eingesetzten Dienophils MXBI .....	49
Abbildung 32: Reaktion der Diels-Alder Funktionalitäten .....	50
Abbildung 33: Ergebnisse aus der DSC Analyse von MXBI .....	53
Abbildung 34: Ergebnisse der isothermen DSC bei 200 °C und 60 Minuten für reines MXBI .....	55
Abbildung 35: DSC Ergebnisse für das thermisch reversible Polymernetzwerk mit einem Ausgangsmolekulargewicht von 30.000 g/mol und einem Dien Anteil von 10% .....	58
Abbildung 36: Biegeprüfkörper aus dem Biegeversuch .....	59
Abbildung 37: Biegeprüfkörper für den Biegeversuch .....	62
Abbildung 38: GPC-Kurven der Polymermischungen PDI-1.2-A bis C und PDI-1.3-A .....	69
Abbildung 39: Prüfkörpern aus einem Polymer mit 2,5 mol% MXBI nach einer Temperaturbelastung von 220 °C für 60 Minuten .....	91
Abbildung 40: Prüfkörper aus einem Polymer mit 7,5 mol% MXBI nach einer Temperaturbelastung von 220 °C für 60 Minuten .....	91
Abbildung 41: Reaktionsschema der Iminbildung des reversiblen Netzwerks der Fa. Millinda (154)·(153) .....	101
Abbildung 42: Reaktionsschema der Imin-Bildung, der Transiminisierung und der Imin-Hydrolyse (155).....	102
Abbildung 43: Reaktionsverlauf des dynamischen Netzwerkes zum Auf- und Abbau der Thiolbrücken (159).....	103
Abbildung 44: Prozesskette der Laminatherstellung aus dem Prepreg System .....	106
Abbildung 45: Herstellung der Polymerdispersion aus den Monomeren .....	107
Abbildung 46: Schematische Darstellung der Größenverhältnisse der Polymerpartikel und der Faserrovings .....	108

Abbildung 47: Schematische Darstellung der Beschichtungsanlage zur Prepreg Herstellung .....	109
Abbildung 48: Schematische Darstellung des Prozesses zur Laminatherstellung aus Prepregs .....	113
Abbildung 49: Laminat und Biegeprüfkörper aus dem Prozess im Labormaßstab .....	119
Abbildung 50: ILSS Prüfkörper aus der DDF-Anlage .....	129
Abbildung 51: Zugprüfkörper für den Zugversuch der Lamine aus der DDF-Anlage .....	137
Abbildung 52: Darstellung der aus glasfaserverstärkten Prepregs hergestellten umgeformten Bauteile auf der DDF-Anlage .....	140
Abbildung 53: Darstellung der aus CF-Prepregs hergestellten umgeformten Bauteile .....	141
Abbildung 54: Prozesskette für die automatisierte Herstellung einer B-Säule aus Prepreg-Halbzeugen (165) .....	143
Abbildung 55: Wärmebildaufnahme direkt nach dem Austritt aus dem Ofen (165) .....	144
Abbildung 56: Optische Untersuchung der Probe B-Säule-5 aus Prepreg Material PP-C-01C .....	146
Abbildung 57: Wärmebildaufnahme des aufgeheizten Prepreg Aufbaus im Werkzeug (165) .....	148
Abbildung 58: Optische Untersuchung der Probe B-Säule-6 .....	149
Abbildung 59: Optische Untersuchung der Probe B-Säule-7 .....	149
Abbildung 60: Optische Untersuchung der Probe B-Säule-8 .....	150
Abbildung 61: Entnahmeplan der Proben für die mechanischen Analysen (165) .....	150
Abbildung 62: Darstellung des Werkzeuges mit den möglichen Anspritz-Geometrien (170) .....	156
Abbildung 63: REM-Aufnahmen der Bruchflächen zwischen Substrat und Rippe bei 100x (links) und 500x (rechts) Vergrößerung (172) .....	160
Abbildung 64: Verwendetes Gerät für die Gefriertrocknung der Dispersionen der Firma Christ .....	183
Abbildung 65: Beispiels eines mittels Gefriertrocknung hergestelltes Pulver aus einer wässrigen Polymerdispersion .....	184
Abbildung 66: Trennfolie und Pressrahmen für die Herstellung der Platten aus dem getrockneten Pulver .....	185
Abbildung 67 Laminatherstellung durch die Verpressung von Prepreg-Schichten .....	186
Abbildung 68: Beispiel einer aus getrocknetem Pulver in der Laborpresse hergestellten Platte .....	186

Abbildung 69: Schematischer Aufbau des Cutter G3 der Firma Zünd zur Herstellung der Prüfkörper (174).....	187
Abbildung 70: Positionierung der Platten oder Lamine auf der Arbeitsfläche des Cutters	188
Abbildung 71: Beispiel einer gefrästen Platten zur Herstellung von Prüfkörpern für die Rheologie .....	189
Abbildung 72: Beispiel einer gefrästen Platte zur Herstellung von Biege- und Zugprüfkörper .....	189
Abbildung 73: Beispiel von gefrästen faserverstärkten Biegeprüfkörpern .....	189
Abbildung 74: Beispiel von gefrästen faserverstärkten Prüfkörpern zur Bestimmung der ILSS .....	189
Abbildung 75 Laminatherstellung durch die Verpressung von Prepreg-Schichten. ....	198
Abbildung 76: Aufbau für die Schmelzimprägnierung bei der compoScience GmbH.....	200
Abbildung 77: Bestreuung der vorgewärmten Faser mit dem Polymerpulver.....	201
Abbildung 78: Imprägnierung des Fasermaterials mittels beheizter Kalanderstrecke.....	201
Abbildung 79: Prozesskette für die automatisierte Herstellung einer B-Säule aus Prepreg-Halbzeugen.....	207
Abbildung 80: Darstellung des Werkzeuges mit den möglichen Anspritz-Geometrien (170) .....	209



## Diagrammverzeichnis

Diagramm 1: Schematische Darstellung des mittleren Polymerisationsgrades $P_n$ in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Verhältnis $r$ der funktionellen Gruppen A und B (43)	16
Diagramm 2: Abhängigkeit des kritischen Umsatzes am Gelpunkt in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Polymerkette ( $M_n$ ) und des Dien-Anteils ( $x$ )	25
Diagramm 3: Abhängigkeit des kritischen Umsatzes am Gelpunkt in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Polymerkette ( $M_n$ ) und des Dien-Anteils ( $x$ )	27
Diagramm 4: Berechnete Gleichgewichtskonstante der DA-Reaktion zwischen FuMA und MXBI in Abhängigkeit der Temperatur	50
Diagramm 5: Theoretischer Umsatz der DA-Reaktion zwischen FuMA und MXBI in Abhängigkeit der Temperatur	51
Diagramm 6: Ergebnisse aus dem Kegel-Platte Rheometer bei konstanter Scherrate im Temperaturbereich von 80 °C bis 190 °C	56
Diagramm 7: Verlauf von Speicher-und Verlustmodul und der Viskosität in einer rheologischen Messung für ein nicht vernetztes System	57
Diagramm 8: Spannungs-Dehnungs-Diagramme für thermisch reversible Polymernetzwerke mit SZM Anteilen von 10% bis 20%	64
Diagramm 9: Verschiebung der Viskositätsverläufe in Abhängigkeit vom SZM Anteil im Polymernetzwerk	64
Diagramm 10: Einfluss des SZM Anteils auf Speichermodul, Verlustmodul und Gelpunkt	65
Diagramm 11: Zusammenhang zwischen Gelpunkt und Ausgangsmolekulargewicht	71
Diagramm 12: Zugfestigkeiten der monomodalen DA-funktionalisierten Polymere und deren Mischungen	72
Diagramm 13: Biegefestigkeiten der monomodalen DA-funktionalisierten Polymere und derer Mischungen	73
Diagramm 14: Abhängigkeit des E-Moduls von Ausgangsmolekulargewicht und Netzbogenmasse bzw. Dien-Anteil im Polymer	78
Diagramm 15: Abhängigkeit der Biegefestigkeit von Ausgangsmolekulargewicht und Netzbogenmasse bzw. Dien-Anteil im Polymer	79
Diagramm 16: Abhängigkeit der Biegefestigkeit von der Funktionalität des Polymers	80
Diagramm 17: Abhängigkeit der Biegedehnung von Ausgangsmolekulargewicht und Netzbogenmasse bzw. Dien-Anteil im Polymer	81

Diagramm 18: Verlauf der Speichermodule aus der DMA für ein thermisch reversibles Polymer mit 0%, 5%, 10% und 15% Dien-Anteil .....	84
Diagramm 19: Relative Abnahme des Speichermoduls aus der DMA für ein thermisch reversibles Polymer mit 0%, 5%, 10% und 15% Dien-Anteil .....	84
Diagramm 20: Ergebnisse der Dichtemessung in Abhängigkeit vom Dien-Anteil und der Abkühlgeschwindigkeit.....	88
Diagramm 21: Volumenexpansion nach der Öffnung des Polymernetzwerkes und anschließender Schließung in Abhängigkeit vom Dien-Anteil.....	89
Diagramm 22: Temperaturverlauf für Probe P-1.3.2 bei druckloser Heizung und Konsolidierung bei Raumtemperatur .....	116
Diagramm 23: Temperaturverlauf für Probe P-1.3.2 kurz vor und während des Konsolidierens bei einer Werkzeugtemperatur von 23 °C mit eingezeichnetem Verarbeitungsfensters von 220 °C bis ca. 185 °C .....	117
Diagramm 24: Vergleich der mechanischen Eigenschaften der nach Laborprozess A hergestellten Lamine gegenüber der Referenzproben .....	119
Diagramm 25: Temperaturverlauf von Probe P-5.1 vor und während der Konsolidierung mit Isolationsschicht .....	122
Diagramm 26: Temperaturverlauf von Probe P-5.1 während der Konsolidierung .....	123
Diagramm 27: Vergleich der Biegemodule für die Proben mit (P-5.1/P-7.1) und .....	125
Diagramm 28: Vergleich der Biegefestigkeit für die Proben mit (P-5.1/P-7.1) und .....	125
Diagramm 29: Interlaminare Scherfestigkeit der nach dem DDF Verfahren hergestellten Lamine .....	130
Diagramm 30: Einfluss der Temperatur und der Zeit in der Heizstation auf die ILSS .....	131
Diagramm 31: Einfluss vom Druck der Heizplatte und Werkzeugtemperatur auf die ILSS ..	132
Diagramm 32: Biegemodule der nach dem DDF Verfahren hergestellten Lamine .....	134
Diagramm 33: Festigkeiten der nach dem DDF Verfahren hergestellten Faserverbunde .....	134
Diagramm 34: Einfluss der Temperatur und der Zeit in der Heizplatte auf die Biegefestigkeit .....	135
Diagramm 35: Einfluss vom Druck in der Heizplatte und der Werkzeugtemperatur auf die Biegefestigkeit.....	136
Diagramm 36: Biegemodule der Proben B-Säule-7 bis 10 und Referenz.....	151
Diagramm 37: Biegefestigkeiten der Proben B-Säule-7 bis 10 und Referenz .....	151
Diagramm 38: Interlaminare Scherfestigkeiten der Proben B-Säule 7 bis 10 und Referenz.	153

Diagramm 39: Vergleich der Ergebnisse aus den Anspritzversuchen aus den Prepregs mit unterschiedlichem Matrixanteil.....	158
Diagramm 40: Ergebnisse aus den Abzugsversuchen zu Ermittlung der optimalen Herstellungsbedingungen .....	162

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Nomenklatur, Struktur und Eigenschaften von linearen und vernetzten Kettensegmenten .....	6
Tabelle 2: Bindungsenergien von kovalenten und nicht kovalenten Bindungen (42)·(43) .....	12
Tabelle 3: Übersicht von Fasermaterialien und Stahl und ihre Eigenschaften.....	32
Tabelle 4: Übersicht der gängigsten Herstellungsverfahren von Composites (101)·(102)·(103) .....	33
Tabelle 5: Ausgewählte Matrixparameter zur Herstellung eines thermisch reversiblen Polymernetzwerks .....	48
Tabelle 6: Übersicht der eingesetzten Acrylaten und ihrer Funktion im Polymer.....	48
Tabelle 7: Ergebnisse aus der GPC Analyse .....	49
Tabelle 8: Ergebnisse aus der DSC Analyse .....	59
Tabelle 9: Mechanische Eigenschaften des nichtverstärkten thermisch reversiblen Polymers im Vergleich mit kommerziell erhältlichem PMMA .....	60
Tabelle 10: Einfluss von unterschiedlichen Anteilen SZM auf die Biegeeigenschaften des thermisch reversiblen Polymernetzwerks.....	63
Tabelle 11: Einfluss von unterschiedlichen Anteilen SZM auf die Zugeigenschaften des thermisch reversiblen Polymernetzwerks.....	63
Tabelle 12: Übersicht des SZM Einfluss auf die thermischen Eigenschaften .....	66
Tabelle 13: Übersicht der Eigenschaftsveränderung in Abhängigkeit vom SZM .....	66
Tabelle 14: GPC Ergebnisse für Mischungen von DA funktionalisierten Polymeren mit unterschiedlichem Molekulargewicht .....	68
Tabelle 15: Übersicht der thermischen Eigenschaften der thermisch reversiblen Polymere ...	70
Tabelle 16: Zugeigenschaften der Mischungen zwischen dem Ausgangspolymer und der Polymere mit niedrigerem Molekulargewicht.....	71
Tabelle 17: Biegeeigenschaften der Mischungen zwischen dem Ausgangspolymer und der Polymere mit niedrigerem Molekulargewicht.....	73
Tabelle 18: Übersicht der Eigenschaftsveränderung in Abhängigkeit vom Molekulargewicht .....	74

Tabelle 19: Versuchsmatrix zur für die Ermittlung der Einflüsse der Funktionalität auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften .....	75
Tabelle 20: Übersicht der eingesetzten Acrylate mit Angabe des molaren Anteils in der Formulierung und den resultierenden Molekulargewichten .....	76
Tabelle 21: Ergebnisse der GPC Analysen für die eingesetzten Ausgangspolymere .....	76
Tabelle 22: Ergebnisse aus dem Biegeversuch für Polymernetzwerke mit unterschiedlichem Ausgangsmolekulargewicht und Netzbogenmasse .....	77
Tabelle 23: Übersicht der analysierten Proben der DMA Messungen .....	83
Tabelle 24: Ergebnisse der Dichtemessungen mittels Dilatometer für Polymere mit 0% bis 15% Dien-Anteil .....	87
Tabelle 25: Übersicht der korrigierten Dichten zur Abschätzung des Wirkungsgrades der Diels-Alder Reaktion nach erneuter Temperaturbelastung .....	90
Tabelle 26: Beispiel Rechnung des interpolierten Wirkungsgrades für Probe D-2 aus den Dichtedifferenzen .....	90
Tabelle 27: Interpolierte Wirkungsgrade der Diels-Alder-Reaktion nach Erwärmung und Kühlung mit 5K/min .....	91
Tabelle 28: Gleichgewichtskonstanten aus den ab-initio Rechnungen am Modellsystem FuMA/MXBI durch Prof. M. Coote (12) .....	93
Tabelle 29: Zusammenhang zwischen dem Umsatz der DA-Reaktion und der Temperatur auf Basis der ab-initio-Rechnungen mit Angabe des linearen Bereich zwischen 125 °C und 200 °C .....	93
Tabelle 30: Übersicht der theoretischen und experimentellen Gelpunkt-Temperaturen in Abhängigkeit der Funktionalität .....	94
Tabelle 31: Vergleich der theoretischen und der experimentell ermittelten Umsätze am Gelpunkt .....	95
Tabelle 32: Berechneter Wirkungsgrad der Diels-Alder-Reaktion aus der theoretischen Funktionalität und der experimentellen Funktionalität .....	96
Tabelle 33: Vergleich der Wirkungsgrade aus der Dilatometrie und der Rheologie der Proben D-1, D-2, G-1 und G-2 .....	97
Tabelle 34: Übersicht der gesetzten Ziele und Vergleich des Soll- und Ist-Zustands der relevanten Zielgrößen .....	98
Tabelle 35: Vergleich der erzielten Ergebnisse für die relevanten Kenngrößen zwischen dem optimierten System, den Ausgangssystem und Plexiglas 8N .....	99

Tabelle 36: Vergleich der Zugeigenschaften und der Glasübergangstemperatur der Polyiminie der Fa. Millinda und des optimierten thermisch reversiblen Polymers (154) (153).....	101
Tabelle 37: Übersicht der prozesstechnischen Anforderungen für die Prozessschritte Imprägnierung, Bauteilherstellung und Multimaterial-Ansatz .....	105
Tabelle 38: Vergleich der Qualität einer Flüssig-Imprägnierung mittels Dispersion und einer Schmelze-Imprägnierung mittels Pulver.....	111
Tabelle 39: Wichtigste Merkmale der neu konzipierten Prozesskette zur direkten Herstellung von Bauteilen aus einem Prepreg-Stapel.....	114
Tabelle 40: Vorgenommene Anpassungen der Prozessschritte 1 bis 6 für die Versuche im Labormaßstab .....	115
Tabelle 41: Zusammensetzung der hergestellten Proben mit den gewählten Prozess-Parametern .....	118
Tabelle 42: Übersicht des eingesetzten Prepreg-Materials .....	121
Tabelle 43: Übersicht der gewählten Prozess-Parameter für den optimierten Prozess im Labormaßstab .....	122
Tabelle 44: Übersicht der Ergebnisse aus dem Biegeversuch für den optimierten Prozess im Labormaßstab .....	124
Tabelle 45: Übersicht der eingesetzten Materialien zur Herstellung der Proben A-X und N-X .....	127
Tabelle 46: Übersicht der durchgeführten Versuche und verwendeter Prozess-Parameter an der DDF-Anlage .....	128
Tabelle 47: Ergebnisse der Interlaminaren Scherfestigkeit (ILSS).....	129
Tabelle 48: Ergebnisse aus dem Biegeversuch der nach dem DDF Verfahren hergestellten Faserverbunde .....	133
Tabelle 49: Ergebnisse aus dem Zugversuch der nach dem DDF Verfahren hergestellten Faserverbunde .....	136
Tabelle 50: Übersicht der eingesetzten Prepregs .....	138
Tabelle 51: Übersicht der eingesetzten Materialien und eingestellten Prozess-Parameter ....	138
Tabelle 52: Übersicht der eingesetzte Prepreg Materialien.....	143
Tabelle 53: Übersicht der Prozess-Parameter für Prepreg Material PP-C-01-C .....	145
Tabelle 54: Übersicht der Prozess-Parameter der B-Säulen aus Prepreg Material PP-C-62C .....	147
Tabelle 55: Übersicht der gewählten Parameter und Materialien für die Referenzprobe .....	156
Tabelle 56: Ergebnisse aus dem Abzugversuch der Referenzprobe .....	157

Tabelle 57: Übersicht der eingesetzten Materialien zur Herstellung der mittel Spritzguss angespritzten Verbunde.....	157
Tabelle 58: Übersicht der eingesetzten Prepregs und der gewählten Prozess-Parameter für die Anspritzversuche.....	158
Tabelle 59: Übersicht der gewählten Parameter zur Ermittlung der Einflüsse auf die Abzugskräfte für die Substrate mit 45% Matrixanteil .....	161
Tabelle 60: Zielgrößen und Anforderungen an den neu entwickelten Herstellungsprozess für faserverstärkte thermisch reversible Kunststoffe .....	165
Tabelle 61: Vergleich der Zugeigenschaften von thermisch reversiblen CF verstärkten Composites der Fa. Millinda und einem gängigen PA 6.6 verstärkten Composite mit dem in dieser Arbeit entwickelten Composites.....	167
Tabelle 62: Übersicht und Zusammensetzung der hergestellten Dispersionen.....	179
Tabelle 63: Angesetzte Dispersionen mit unterschiedlichem SZM-Anteil aus der Masterbatch-Dispersion.....	190
Tabelle 64: Mischungsverhältnisse der angesetzten Proben aus den drei Masterbatch-Dispersionen.....	191
Tabelle 65: Übersicht der hergestellten Dispersionen für die Bestimmung der Gelpunkte...	192
Tabelle 66: Übersicht der hergestellten Dispersionen für die DMA Analysen.....	193
Tabelle 67: Übersicht der Dispersionen zur Herstellung der Proben für die Analysen im Dilatometer.....	194
Tabelle 68: Übersicht der Dispersionen und der Dispersions-Mischungen zur Herstellung der Proben G-1 bis G-14 .....	195
Tabelle 69: Übersicht der auf dem Coater Separiona TA 400 hergestellten Prepregs mit den zugehörigen Anlagenparametern.....	197
Tabelle 70: Übersicht der eingesetzten Materialien und des Herstellungsprozesses für die REM-Proben.....	199
Tabelle 71: Übersicht der Prozessschritte 1-6 des Herstellungsprozesses im Labormaßstab	202
Tabelle 72: Darstellung der eingesetzten Materialien und der verwendeten Prozess-Parameter für die Herstellung der Lamine im Labormaßstab .....	203
Tabelle 73: Darstellung der eingestellten Prozess-Parameter für die Versuche mit und ohne Isolationsschicht.....	203
Tabelle 74: Übersicht der eingesetzten Materialien zur Herstellung der Proben A-X und N-X .....	204

Tabelle 75: Übersicht der durchgeführten Versuche und verwendeter Prozess-Parameter an der DDF-Anlage .....	204
Tabelle 76: Übersicht der verwendeten Materialien zur Herstellung der umgeformten Lamine .....	205
Tabelle 77: Übersicht der eingesetzten Materialien und eingestellten Prozess-Parameter ....	206
Tabelle 78: Übersicht der eingesetzte Prepreg Materialien.....	207
Tabelle 79: Übersicht der eingesetzten Materialien und der gewählten Prozess-Parameter für die Herstellung der B-Säulen .....	208
Tabelle 80: Übersicht der eingesetzten Materialien zur Herstellung der mittel Spritzguss angespritzten Verbunde.....	209
Tabelle 81: Übersicht der gewählten Parameter und Materialien für die Referenzprobe .....	210
Tabelle 82: Übersicht der eingesetzten Prepregs und der gewählten Prozess-Parameter für die Anspritzversuche .....	211





# 1. Einleitung und Motivation

In unserem Leben steigt der Bedarf an Ressourcen rasant, aber stetig an. Eine der wichtigsten Ressourcen sind Werkstoffe z.B. aus Metallen, Keramiken oder Kunststoffen. Viele Jahre dominierten Stähle mit ihren hervorragenden mechanischen wie thermischen Eigenschaften die Welt der Werkstoffe.

Aufkommende Studien zur Ressourcenknappheit führen dazu, dass die effiziente Nutzung von Materialien immer mehr in den Fokus rückt. Ein entscheidender Faktor ist dabei das Leichtbaupotential. Als Indikator zur Einschätzung des Leichtbaupotentials von Werkstoffen wird häufig das Verhältnis der mechanischen Eigenschaften zum Gewicht, auch gewichtsspezifische mechanische Eigenschaften genannt, herangezogen. Eine Werkstoffklasse die bei dieser Betrachtung hervorsticht sind die faserverstärkten Kunststoffe (Composites). Die mechanischen Eigenschaften von Composites sind gegenüber Aluminium deutlich besser und vergleichbar mit denen von Stählen (1) (2). Die Dichte hingegen ist deutlich kleiner als die von metallischen Werkstoffen. Zum Vergleich liegt die Dichte von Composites je nach eingesetztem Fasermaterial und Kunststoff zwischen  $1,5 \text{ g/cm}^3$  und  $2,5 \text{ g/cm}^3$ , die von Aluminium bei  $2,7 \text{ g/cm}^3$  und die von Stahl bei  $7,9 \text{ g/cm}^3$  (3). Die gewichtsspezifischen mechanischen Eigenschaften von Composites sind dementsprechend um den Faktor 4 bis 6 höher als die von Stahl (Abbildung 1).

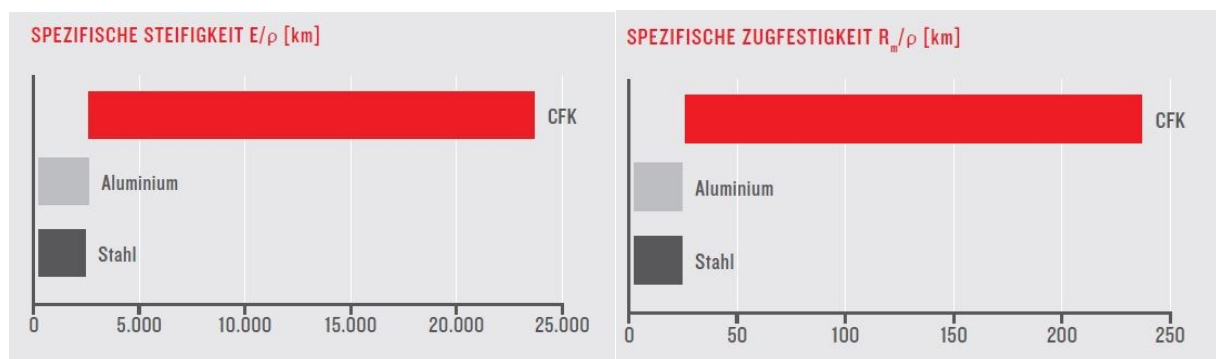


ABBILDUNG 1: VERGLEICH DER SPEZIFISCHEN MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN VON STAHL, ALUMINIUM UND KOHLENSTOFFFASER VERSTÄRKTEN KUNSTSTOFFEN (CFK) (4)

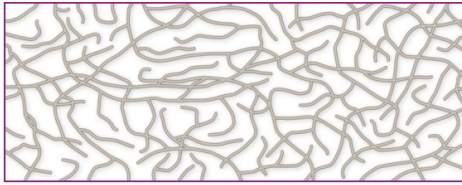
Dies führt zu signifikanten Gewichtsersparnissen zum Beispiel in Autos oder Flugzeugen. Moderne Fortbewegungsmittel können somit ressourcenschonender betrieben werden. Dies

führt nicht nur zu einem geringeren CO<sub>2</sub>-Ausstoß in Benzinmotoren durch einen geringeren Treibstoffverbrauch, sondern ermöglicht zusätzlich deutlich höhere Reichweiten von Elektromotoren.

In Faserverbundkunststoffen werden bislang zwei unterschiedliche Materialklassen als Matrixsysteme eingesetzt, die bei Verarbeitung und Eigenschaften wesentliche Unterschiede aufweisen – Duroplaste und Thermoplaste. Duroplaste weisen meist eine sehr gute Imprägnierqualität und hohe mechanische Eigenschaften auf, erfordern aber im Vergleich zu Thermoplasten längere Verarbeitungszeiten. Thermoplaste dagegen lassen sich schnell umformen oder recyceln. Sie erreichen aber meist nicht die exzellenten mechanischen Eigenschaften der Duroplaste und erfordern aufgrund der hohen Schmelzviskosität einen höheren Aufwand bei der Imprägnierung. In der Industrie werden daher aktuell vorwiegend duroplastische Systeme (z.B. Epoxidharze) zur Herstellung von Composite Bauteilen eingesetzt (5) (6) (7) (8) (9).

Für die unterschiedlichen Eigenschaften gibt es einen Grund: Die Duroplaste sind vernetzt – die Polymerketten der Thermoplaste nicht. Ein Umschalten zwischen vernetzt und nicht vernetzt ist bislang nicht möglich (10).

Bei Thermoplasten werden die einzelnen Polymerketten durch schwache physikalische Wechselwirkungen und Verschlaufungen zusammengehalten, wodurch diese Systeme erweichbar oder schmelzbar sind. Thermoplaste zeichnen sich durch eine gute Form- und Prozessierbarkeit aus. Allerdings können unter Belastung oder Exposition auch unerwünschte Effekte wie Kriechen oder Aufquellen eintreten (11).

**Thermoplast**

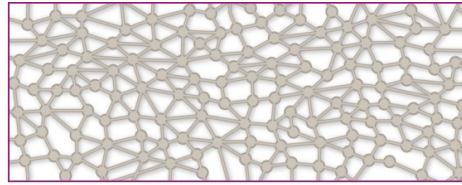
Zusammenhalt durch physikalische Wechselwirkungen und Verschlaufungen

Vorteile:

- Verformbar
- Wiederverwertbar
- Verschweißbar

Nachteile:

- Unerwünschtes Kriechen oder Verformen unter Belastung
- Z. T. hohe Wasseraufnahme

**Duroplast**

3-Dimensionales Netzwerk der Ketten durch kovalente Quervernetzung

Vorteile:

- Formstabil
- Chemisch widerstandsfähig
- Kein Kriechen

Nachteile:

- Kein Umformen möglich
- Geringe Wiederverwertbarkeit
- Begrenzte Lagerungszeit (Formmasse)

ABBILDUNG 2: VERGLEICH DER VOR- UND NACHTEILE VON THERMOPLASTEN UND DUROPLASTEN

Ein Duroplast hingegen zeigt hervorragende mechanische und chemische Beständigkeit, welche auf die kovalente Quervernetzung der Polymerketten untereinander zurückzuführen sind. Eine thermische Erweichung oder ein Schmelzen (ohne Materialbeschädigung) ist somit nicht mehr möglich, was die Verarbeitbarkeit duroplastischer Materialien stark einschränkt (12).

In einem reversibel vernetzten Polymersystem soll nun durch einen externen Stimulus das Material zwischen seinem thermo- und duroplastischen Zustand wechseln können, um je nach Bedarf eine hohe Beständigkeit bei der Anwendung bzw. eine gute Verarbeitbarkeit bei der Herstellung aufzuweisen (Abbildung 3). Dieser Stimulus kann entweder durch thermische Energie, Bestrahlung oder chemische Aktivoren ausgelöst werden. Da die thermische Aktivierung hinsichtlich ihrer Eindringtiefe und Praktikabilität für Werkstoffe vorteilhaft ist, wird in dieser Arbeit ein thermisch umschaltbares System eingesetzt.

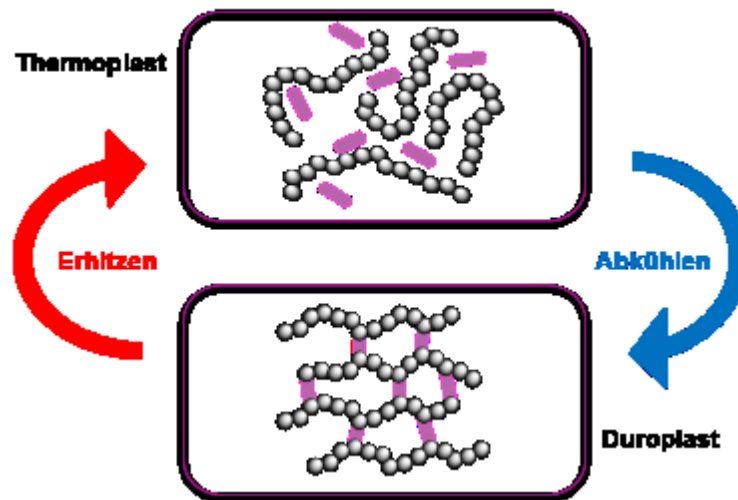


ABBILDUNG 3: FUNKTIONSPRINZIP EINER THERMISCH REVERSIBLEN VERNETZUNG

Eine thermo-reversible Vernetzung ermöglicht den Wechsel zwischen thermo- und duroplastischem Zustand, wobei im Idealfall die thermoreversible Vernetzungsreaktion dabei folgende Bedingungen erfüllt:

- Ausbildung von kovalenten Bindungen
- Schnelle und reversible Reaktion
- Absolute Atomökonomie
- Keine Verbrauchskomponenten oder Initiator-Verbindungen
- Nicht-katalysierte Umwandlung
- Modifizierbare Umwandlungstemperatur

Für eine Anwendung in der Industrie ist zusätzlich die Temperatur in der Öffnung bzw. Schließung stattfindet und die Geschwindigkeit der Reaktion entscheidend. In vielen Fällen soll das Material bis mindestens 100 °C seine mechanischen Eigenschaften beibehalten. Um einen energieeffizienten Prozess zu ermöglichen, sollte ein neues Material bei möglichst geringen Temperaturen aber oberhalb von 100 °C in einem formbaren Zustand vorliegen.

Die Zykluszeit bei der Metallverarbeitung z.B. in der Automobilindustrie beträgt nur wenige Sekunden. Die schnellsten duroplastischen Systeme auf Epoxy-Amin-Basis benötigen heutzutage ca. 180 Sekunden, da eine zeitaufwendige Härtingsreaktion ablaufen muss. Um Composites effizient in der Industrie verwenden zu können, muss die Zykluszeit bei der Herstellung mit vernetzten Material deutlich gesenkt werden.

Ein Ansatz die positiven Eigenschaften von Thermoplasten und Duroplasten in einem einzigen Material zusammenzuführen und somit völlig neue Anwendungsgebiete im Bereich der

Faserverbundwerkstoffe zugänglich zu machen, bietet die auch in dieser Arbeit angewandte thermisch reversible Diels-Alder-Reaktion zwischen einem Dien und einem Dienophil. Die Temperatur der Gleichgewichtsreaktion und ihre Geschwindigkeit hängen maßgeblich vom ausgewählten Diels-Alder-Paar ab. Um ein geeignetes Diels-Alder-Paar auszuwählen, wurden an der Australian National University in Canberra durch Prof. Michelle Coote umfangreiche ab-initio-Rechnungen von verschiedenen Reaktionspartnern durchgeführt (13). Auf Basis dieser Ergebnisse wurde unter Berücksichtigung der gestellten Bedingungen die Reaktion zwischen Furfuryl-Methacrylat (FuMA) und Meta-Xylylen-Bis-Maleinimid (MXBI) ausgewählt.

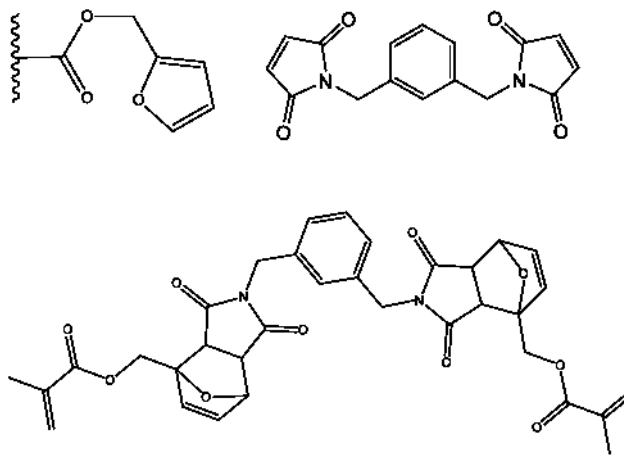


ABBILDUNG 4: REAKTION DER DIELS-ALDER FUNKTIONALITÄTEN

Die Gleichgewichtsreaktion findet in einem Temperaturbereich zwischen 100 °C und 200 °C statt und auch die Geschwindigkeit der Reaktion ist im Vergleich zu anderen in diesem Temperaturbereich arbeitenden Reaktionspaaren vorteilhaft.




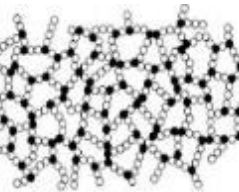
Im Folgenden soll zunächst die Abgrenzung zu anderen Vernetzungsmechanismen dargestellt werden und im weiteren Verlauf ein Polymersystem mit dem Diels-Alder-Paar entwickelt werden und hinsichtlich der getroffenen Anforderungen optimiert werden. Im Anschluss wird ein Prozess zur Herstellung von Composites aus dem neuartigen Material entwickelt und vorgestellt.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Grundlagen von Polymeren und Polymernetzwerken

Wenn Monomere wie Acrylate, Dicarbonsäure oder Diamine durch eine Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition zu wiederholenden Einheiten reagieren, spricht man gemäß IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry (14)·(15)) von einem Polymer. Durch die fortsetzende kovalente Verknüpfung der Monomere entstehen unterschiedlich lange Polymerketten mit Molekulargewichten im Mittel von 1000 g/mol bis zum Teil über 1.000.000 g/mol (16). Die Nomenklatur, Struktur und einige Eigenschaften von Systemen, welche aus der Verknüpfung von Monomeren hergestellt werden können, sind in Tabelle 1 dargestellt.

TABELLE 1: NOMENKLATUR, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON LINEAREN UND VERNETZTEN KETTENSEGMENTEN

Amorpher Thermoplast	Teilkristalliner Thermoplast	Elastomer	Duromer
			
Lineare oder verzweigte Kettenmoleküle	Lineare oder verzweigte Kettenmoleküle	Schwach vernetzte Kettenmoleküle	Stark vernetzte Kettenmoleküle
Bei RT hart und spröde	Bei RT weich bis hartzäh	Bei RT weich und hoch elastisch	Bei RT hart
Löslich	Löslich	Unlöslich, Quellbar	Unlöslich, nicht oder schlecht Quellbar
Schmelzbar	Schmelzbar	Nicht schmelzbar	Nicht schmelzbar

Bei der Polymerisation oder Polykondensation entstehen je nach Reaktionsbedingungen vorwiegend lineare Polymerstränge. Der Werkstoff setzt sich aus vielen chemisch nicht miteinander verknüpften Polymerketten zusammen. Die Wechselwirkung zwischen den Ketten beruht auf physikalischen Mechanismen wie den Van-der-Waals Kräften oder bei polaren Polymeren z.B. den Wasserstoffbrückenbindungen (17). Je nach Ausprägung der physikalischen Wechselwirkungen sind die Polymerketten beweglich und nehmen einen entropisch günstigen Zustand der Verknäuelung ein.

Das entstehende Polymer verhält sich amorph. Mit zunehmender Symmetrie der Kette und zunehmenden Anteil an polaren Seitengruppen steigt die Ordnung des Systems. Die Polymerketten bilden kristalline Bereiche. Man spricht von einem teilkristallinen Thermoplasten (18). Bei einer ausgeprägten Wechselwirkung zwischen korrespondierenden Funktionalitäten (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) bildet sich ein physikalisches Polymernetzwerk aus. Das entstandene Polymer wird als physikalisch vernetztes Elastomer bezeichnet (19).

Wenn bei der Reaktion zu einem Polymer Monomere mit einer Funktionalität von drei oder höher beteiligt sind, bilden sich meist kovalente Bindungen auch zwischen den einzelnen Kettensegmenten aus, was zur Ausbildung eines Polymernetzwerks führt. Bei einer schwachen Vernetzung und einer Gebrauchstemperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur ist das entstandene Makromolekül ein Elastomer. Bei starker Vernetzung und Verwendung des Materials unterhalb der Glasübergangstemperatur spricht man von einem Duromer (20).

Welches Polymersystem eingesetzt wird, ist in vielen Fällen ein Kompromiss zwischen einem einfachen Herstellungsprozess und den gewünschten Eigenschaften (9). Aktuell werden in vielen Fällen duroplastische Systeme zur Herstellung von faserverstärkten Bauteilen eingesetzt, da die Rohstoffe vergleichsweise günstig sind und in der Anwendung gute Eigenschaften zeigen. Aufgrund der nötigen Härtingsreaktion sind zeit- und kostenaufwendige Prozesse zur Herstellung nötig. Im Folgenden soll daher am Beispiel der Epoxy-Amin-Reaktion ein klassisches kovalentes Polymernetzwerk genauer beschrieben werden.



### 2.1.1 Irreversibel kovalente Polymere und Polymernetzwerke

Die Härtung von typischen duroplastischen Systemen erfolgt durch den Angriff einer Härter-Komponente (z.B. mehrfunktionale Amine) an ein Monomer oder Oligomer mit zur Härter-Komponente passenden Funktionalität (z.B. Epoxidharze). Die in der Regel einsetzende Stufenwachstumsreaktion einer Polyaddition führt zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit hervorragenden mechanischen und thermischen Eigenschaften.

Die aminische Härtung von Epoxidharzen erfolgt durch eine Ringöffnung der Epoxidgruppen durch primäre Amine. In einem ersten Schritt wird dabei eine sekundäre Aminogruppe gebildet (B-Stage), die in einem zweiten Schritt zu einer tertiären Aminogruppe weiter reagiert. Dabei wird ein 3-dimensionales Netzwerk ausgebildet (s. Abbildung 5). Der entstandene Werkstoff ist ein Duromer.

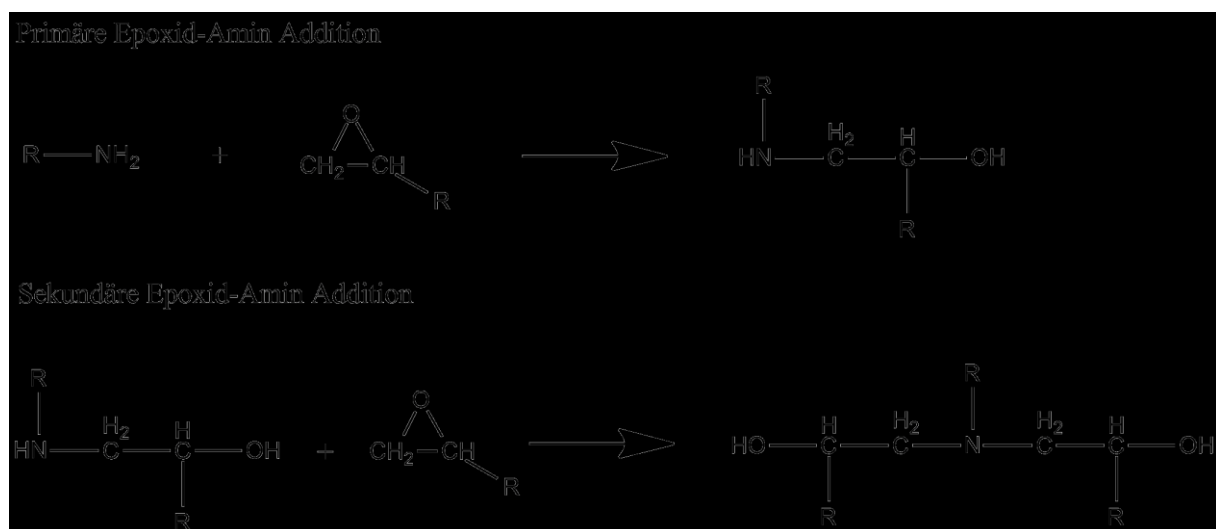


ABBILDUNG 5: REAKTIONSSCHEMA DER EPOXIDHARZHÄRTUNG ÜBER ÖFFNUNG DES EPOXIDRINGS

Der Umsatz der Polyaddition von Epoxidharzen mit Aminen ist stark von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit abhängig. Je höher die Härtungstemperatur desto größer ist die Reaktionsgeschwindigkeit und die selbstkatalytische Wirkung dieser exothermen Reaktion (21). Anhand von sogenannten TTT-Diagrammen (Time-Temperature-Transformation) kann die nötige Härtungszeit  $t$  bei einer eingestellten Temperatur  $T$  abgelesen werden, um den gewünschten Materialzustand einzustellen (22).

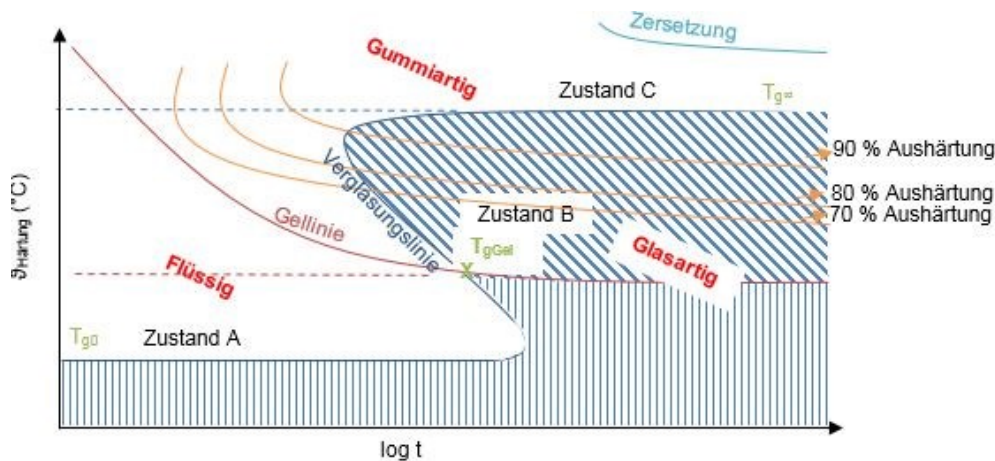


ABBILDUNG 6: PHASENÜBERGÄNGE WÄHREND DER HÄRTUNG VON KLASSISCHEN DUROPLASTEN IM TTT-DIAGRAMM (23)·(24)·(25)

Mit steigendem Reaktionsumsatz nimmt das Molekulargewicht beginnend beim Molekulargewicht der Monomereinheiten bis ins Unendliche im dreidimensionalen Netzwerk zu (26). Der Punkt, an dem sich das Netzwerk kontinuierlich in alle Raumrichtungen ausgebreitet hat, wird auch als Gelpunkt bezeichnet. Wie der Abbildung entnommen werden kann, führen höhere Reaktionstemperaturen zu einer deutlich schnelleren Ausbildung des Gelzustands. Die Kinetik des Systems ist entsprechend höher. Das System wechselt vom flüssigen in den festen Zustand. Der Gelpunkt ist folglich ein charakteristischer Zustand bei formgebenden Prozessen von reaktiven Harzsystemen, da die Fließfähigkeit und somit die Verformungsfähigkeit ab dem Gelpunkt nicht mehr vorhanden ist (27)·(28). Das Material kann lediglich in einen Gummiartigen-Zustand (Rubber Region) bei Temperaturen oberhalb von  $T_g$  überführt werden. Eine erneute Umformung ist dementsprechend nicht möglich. Grund dafür ist die Irreversibilität der Reaktion. Klassisch härtende Systeme eignen sich folglich nicht um das gesetzte Ziel dieser Arbeit zu erreichen.

Um ein Polymernetzwerk in einen umformbaren Zustand zu überführen, bedarf es reversibler Vernetzungsmechanismen, welche hier folgend dargestellt werden.

## 2.2 Reversible Vernetzungsmechanismen

In Abbildung 7 sind die wichtigsten reversiblen Vernetzungsmechanismen dargestellt. Eine reversible Vernetzung kann auf physikalischen Wechselwirkungen (z.B. Supramolekulare Polymere) oder über trennbare chemische Bindungen (z.B. Diels-Alder Reaktion) beruhen.

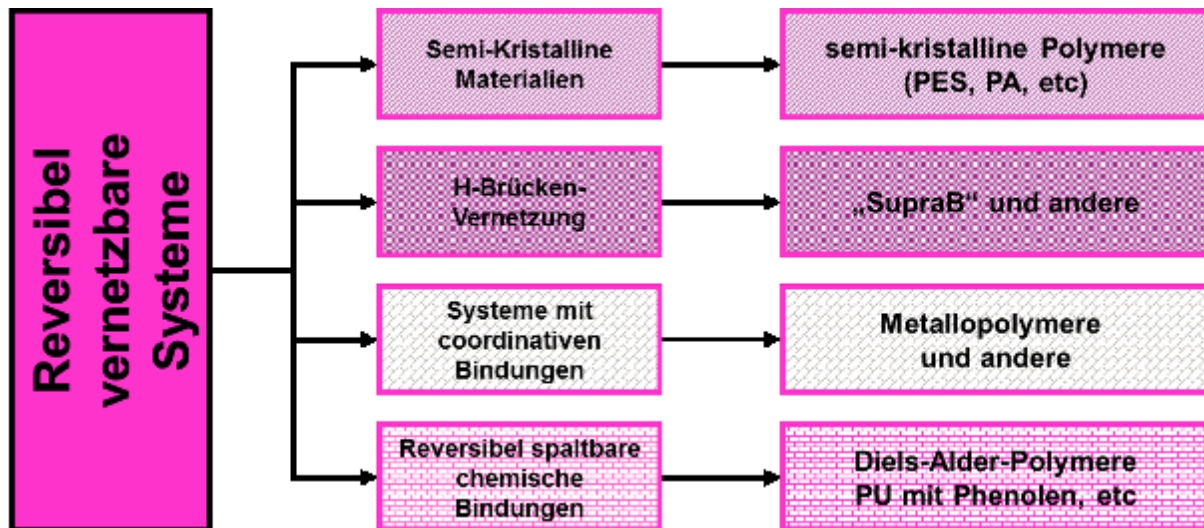


ABBILDUNG 7: REVERSIBLE VERNETZUNGSMECHANISMEN

Vor allem im Bereich der Supramolekularen Polymere und der spaltbaren chemischen Bindungen wurden in der Vergangenheit Fortschritte erzielt (29) (30) (31) (32). Durch reversible Vernetzungsmechanismen konnten völlig neue Eigenschaften in Polymeren erzeugt werden.

Andere, kovalente, Vernetzungsmechanismen zeigen im Vergleich zu nicht kovalenten Polymeren bessere mechanische Eigenschaften und Witterungsbeständigkeiten.

### 2.2.1 Reversible nicht kovalente Polymere und Polymernetzwerke

Viele sogenannte „*Self-Healing-Materials*“, die durch eine stetige und dynamische Neuordnung der korrespondierenden Vernetzungspartner Schäden im Material selbständig reparieren können, basieren auf Supramolekularen Polymeren (29), (30), (31), (32). Die dynamischen Bindungen beruhen, ähnlich wie bei teilkristallinen Polymeren wie Polyamiden oder Polyestern (33), auf nicht kovalenten Wechselwirkungen (Abbildung 8).



ABBILDUNG 8: WECHSELWIRKUNGEN ZUM BINDUNGSaufbau von SUPRAMOLEKULAREN POLYMEREN

Obwohl solche Materialien bereits in Composites eingesetzt werden, sind die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu den am häufigsten eingesetzten Epoxidharzen und die Beständigkeit gegen Medien wie z.B. Salzwasser oder Hydraulikflüssigkeiten für viele Anwendungen nicht ausreichend (30) (31). Grund dafür ist in vielen Fällen die geringere Bindungsenergie der nicht kovalenten Wechselwirkungen gegenüber chemisch kovalenten Bindungen.


#### 2.2.1.1 Supramolekulare Polymere und Polymernetzwerke

Supramolekulare Polymere sind eine neue Klasse an Polymeren. In den letzten 20 Jahren haben diese Systeme immer mehr an Bedeutung gewonnen, da sie über ihre vollständige Reversibilität eine mögliche Antwort auf unterschiedlichste Herausforderung der Polymerwissenschaften liefern können (34) (35) (36).

Bei herkömmlichen Thermoplasten ist eine Depolymerisation nur unter aggressiven Bedingungen möglich und in der Regel auch mit einer dauerhaften Schädigung der Moleküle verbunden (37).

Bei supramolekularen Polymeren werden die Wiederholeinheiten (Unimere) über nicht-kovalente komplementäre Bindungsstellen zusammengehalten. Mögliche Wechselwirkungen sind beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Wechselwirkungen oder Metallliganden (38) (39) (37) (40) (41). Die Wechselwirkungen sind im Einzelfall zwar meistens schwächer als kovalente Bindungen (s. Tabelle 2), erschließen durch ihre Reversibilität aber auch völlige neue und durch externe Stimuli (z.B. Temperatur, pH-Wert) steuerbare Eigenschaften (37) (38) (39) (42).

TABELLE 2: BINDUNGSENERGIEN VON KOVALENTEN UND NICHT KOVALENTEN BINDUNGEN (43) (44)

Bindung	Bindungsenergie zunehmend
Kovalente C-C Bindung	
Ionische Wechselwirkung	
Ion-Dipol Wechselwirkung	
Wasserstoffbrückenbindung	
Kation- $\pi$ Wechselwirkung	
Dipol-Dipol Wechselwirkung	
$\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung	
Van-der-Waals Kräfte	

Je nach Bindungsmotiv können sowohl lineare und verzweigte Polymere, bis hin zu dreidimensional vernetzten Polymernetzwerke erzeugt werden. Die Eigenschaften der entstehenden Polymere hängen dabei stark von der Assoziationskonstante  $K_a$  und somit neben dem Bindungstyp, dem verwendeten Lösemittel und der anliegenden Temperatur auch von der Stärke und Anzahl der Wechselwirkungen zwischen den supramolekularen Bausteinen ab (38).

$K_a$  kann dabei auf das Massenwirkungsgesetz zurückgeführt werden und ist in Formel 1 beispielhaft für die Assoziation von supramolekularen Bausteine über Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt.

$$K_a = \frac{[X - H \cdots Y]}{[X - Y] * [Y]} \quad \text{Formel 1}$$

Gemäß dem Massenwirkungsgesetz ist  $[Y]$  die Konzentration des Wasserstoffbrückenakzeptors,  $[X-Y]$  die Konzentration des Wasserstoffbrückendonators und  $[X-H \cdots Y]$  die Konzentration des supramolekularen Polymers. Nach Bolz steigt  $K_a$  bei supramolekularen Komplexen pro Wechselwirkung in einem Bindungsmotiv um ca. eine Größenordnung an (45) (38). Je größer die Assoziationskonstante wird, desto mehr nähern sich z.B. die mechanischen Eigenschaften von supramolekularen denen von Thermoplasten oder Duromeren an (46) (47).

Durch die Reversibilität der Wechselwirkungen können kurzkettige Bausteine zum Beispiel bei erhöhten Temperaturen erzeugt werden. Solch ein Polymer kann bei guten mechanischen Eigenschaften in der Anwendung, eine geringere Viskosität in der Schmelze aufweisen (48) (49) (50) (51) (52). Darüber hinaus bieten solche Polymere die Möglichkeit selbstheilende Materialien zu erzeugen, da die Assoziation der korrespondierenden Bindungsfunktionalitäten einem dynamischen Gleichgewicht unterliegt. Folglich können Defekte im Bindungsaufbau z.B. durch mechanische Schädigung durch einen neuen Bindungsschluss repariert werden (53) (34) (54) (55) (56) (57). Im Gegensatz dazu nimmt die Beständigkeit gegenüber Witterungseinflüssen wie Wasser oder anderen Chemikalien und Lösemitteln aufgrund des nicht kovalenten Bindungscharakters im Vergleich zu klassischen Thermoplasten oder Duromeren häufig ab (34) (37) (58) (59).

### 2.2.1.2 Supramolekulare Polymerisation

Der Aufbau von supramolekularen Polymeren aus komplementären Bindungselementen kann im Allgemeinen in drei verschiedene Mechanismen unterschieden werden: dem isodesmischen Mechanismus, dem kooperativen Mechanismus und dem Ring-Ketten-Mechanismus (35) (38) (60). Welcher Mechanismus vorliegt, hängt vorwiegend vom Bindungstyp, der Bindungskonstante und der Flexibilität der Bindungsmotive ab (35) (38). Beim isodesmischen Mechanismus findet aufgrund der geringen Flexibilität des Bindungsmotivs die Verknüpfung hauptsächlich zwischen den Unimeren statt.

Im Gegensatz dazu werden beim Ring-Ketten-Mechanismus in Abhängigkeit von der Unimerkonzentration zunächst Ringe und bei steigendem Polymerisationsgrad auch Ketten aus flexiblen Unimeren bzw. aus bereits verknüpften Ringen gebildet. Der kooperative Mechanismus verläuft zunächst ähnlich dem isodesmischen Mechanismus ab, die Wechselwirkungen zwischen den Bindungsmotiven sind meistens schwächer, sodass sich zunächst kleinere Keime bis zu einem kritischen Polymerisationsgrad bilden. Aus den entstandenen Keimen werden im weiteren Verlauf der Reaktion die Polymerketten gebildet. Allerdings steigt der Polymerisationsgrad unabhängig davon, nach welchem Mechanismus das supramolekulare Polymer aufgebaut wird, mit steigender Unimerkonzentration und sinkender Temperatur an. Für eine detaillierte Betrachtung sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen (61) (62) (63) (64) (65).



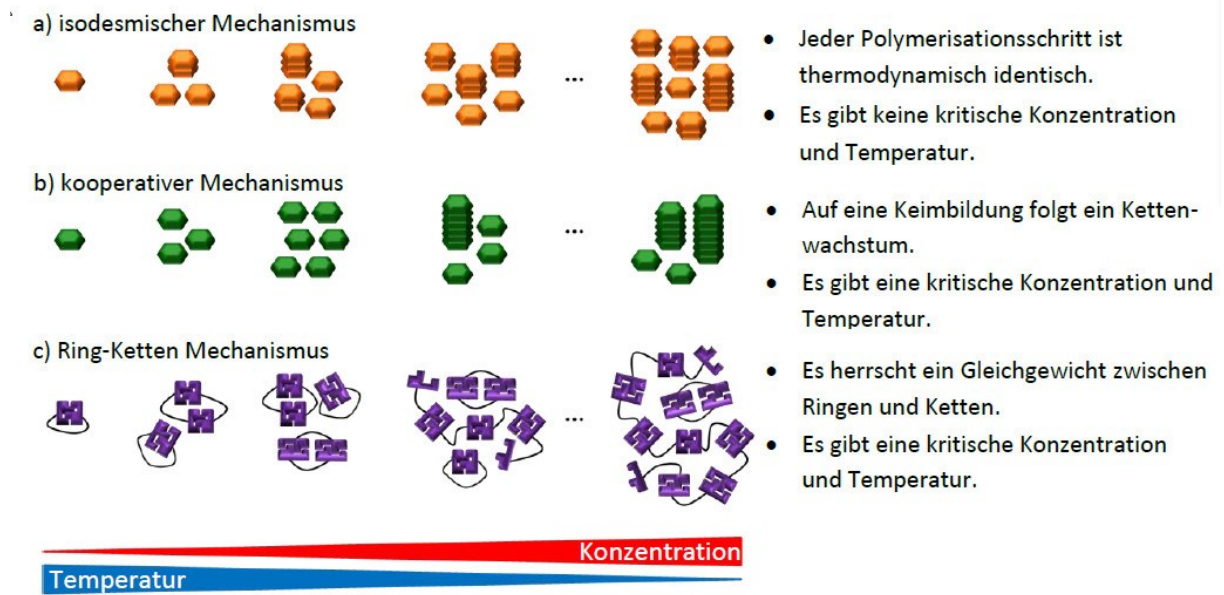


ABBILDUNG 9: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER DREI POLYMERISATIONSMCHANISMEN VON SUPRAMOLEKULAREN STRUKTUREN (35)

Ähnlich wie bei Polyaddukten oder Polykondensaten wie Polyamide wird das Polymer nach den Gesetzmäßigkeiten einer Stufenwachstumsreaktion erzeugt. Wie beschrieben müssen mindestens zwei unterschiedliche komplementäre Bindungsmotive des Typs A-A + B-B oder A-B vorhanden sein, um ein Polymer mit größerem Molekulargewicht zu erzeugen. Monofunktionelle Bausteine führen zwangsläufig zum Abbruch des Stufenwachstums und können zur Kontrolle des Molekulargewichts eingesetzt werden (44). Der Polymerisationsgrad  $\bar{P}_n$  einer Stufenwachstumsreaktion für Bindungsmotive des Typs A-A und B-B lässt sich nach der Carothers Gleichung berechnen (66).

$$\bar{P}_n = \frac{\frac{N_{A,0}(1+r)}{2}}{\frac{N_{A,0}(1-p) + N_{B,0}(1-rp)}{2}} = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad \text{Formel 2}$$

Mit

$\bar{P}_n$  Mittlerer Polymerisationsgrad

p Umsatz der Komponente  $N_{A,0}$

$N_{A,0}$  Anzahl der funktionellen Gruppen A

$N_{B,0}$  Anzahl der funktionellen Gruppen B

r Stöchiometrisches Verhältnis der funktionellen Gruppe A und B



$\bar{P}_n$  zeigt eine starke Abhängigkeit vom stöchiometrischem Verhältnis  $r$  der funktionellen Gruppen A und B (s. Diagramm 1). Bei supramolekularen Polymeren entspricht der Polymerisationsgrad dem Grad der Assoziation der Bindungsmotive und steht somit in direktem Zusammenhang zur Assoziationskonstante  $K_a$ . Dementsprechend können bei Bindungsmotiven mit einer kleinen Assoziationskonstante nur geringere Polymerisationsgrade erzielt werden (44).

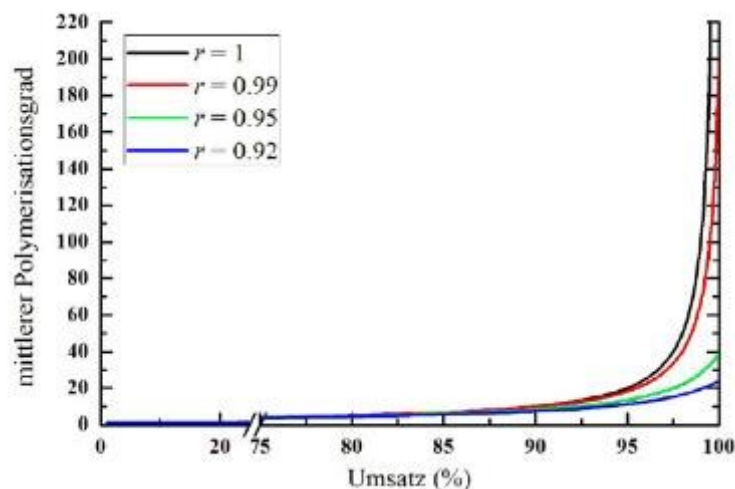


DIAGRAMM 1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES MITTLEREN POLYMERISATIONSGRADES  $P_n$  IN ABHÄNGIGKEIT VOM STÖCHIOMETRISCHEN VERHÄLTNIS  $r$  DER FUNKTIONELLEN GRUPPEN A UND B (44)

## 2.2.2 Reversibel kovalent vernetzbare Polymere und Polymernetzwerke

Neben den nicht kovalenten reversiblen Vernetzungsmechanismen, kann eine reversible Reaktion z.B. über Cycloadditions- oder Kettenaustausch-Reaktionen mit echten kovalenten Bindungen erzeugt werden (s. Abbildung 10). Der Vorteil von kovalente Vernetzungsmechanismen liegt in der höheren Bindungsenergie. In vielen Fällen können bei gleicher Anzahl an Bindungen zwischen den Polymerketten bessere mechanische Eigenschaften in einem Polymer erzeugt werden. Der stabile kovalente Bindungstyp ist häufig weniger anfällig gegenüber anderen Medien, die Witterungsbeständigkeit ist entsprechend gut.

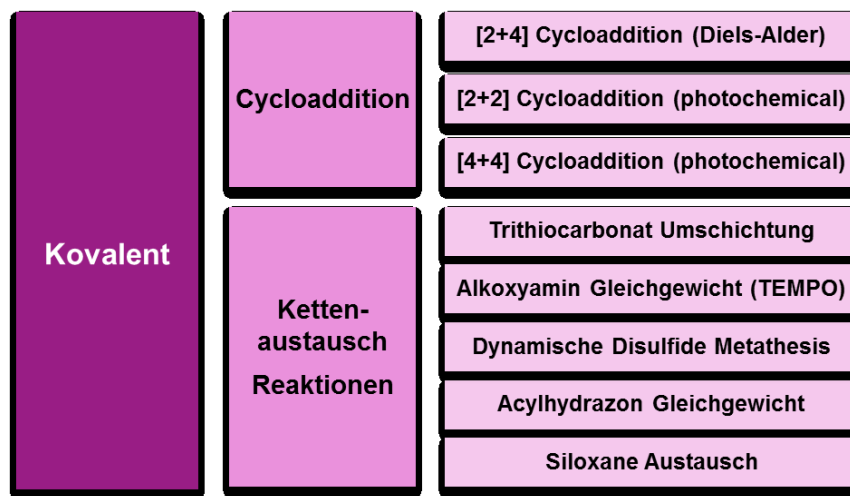


ABBILDUNG 10: ÜBERSICHT EINIGER REVERSIBLER KOVALENTER BINDUNGSMECHANISMEN

Die Möglichkeit die Reversibilität durch unterschiedliche Stimuli zu aktivieren wird hingegen beschränkt. Die Assoziation von supramolekularen Polymeren kann über eine Vielzahl von unterschiedlichen Stimuli beeinflusst werden. Bei kovalenten Mechanismen kann die Assoziation der Bindungspartner meist nur über die Temperatur gesteuert werden. Für viele Anwendung kann das eine Limitierung bedeuten, weil die Assoziation eines Bindungsmotivs sowohl über Temperatur und einen anderen Stimulus hervorgerufen werden soll. Für die Anwendung in Composites, bei der eine gute Beständigkeit gegenüber anderen Medien wichtig ist, ist dies positiv zu betrachten.

Da das Gleichgewicht einer Diels-Alder-Reaktion durch die Temperatur gesteuert wird und nicht vom anliegenden PH-Wert oder der Polarität eines anderen Mediums, soll diese hier folgend vorgestellt werden.

#### 2.2.2.1 Diels-Alder- und Retro-Diels-Alder-Reaktion

Die Diels-Alder Reaktion wurde nach ihren Entdeckern Professor Otto Diels und seinem damaligem Doktoranden Kurt Alder benannt. Die beiden konnten im Jahr 1928 als erstes die Edukte 1,3-Butadien und Ethen zu Cyclohexen umsetzen. Die pericyclische Additionsreaktion findet bei einer Temperatur von 200 °C in der Gasphase statt und wird auch als  $[4\pi+2\pi]$ -Reaktion bezeichnet, da  $4\pi$ -Elektronen des Diens und  $2\pi$ -Elektronen des Dienophils an der Knüpfung zweier neuer C-C-Bindungen zu einem neuen Sechsring beteiligt sind. Für die in

Abbildung 11 gezeigte Reaktion erhielten Diels und Alder im Jahr 1950 den Nobelpreis in Chemie.

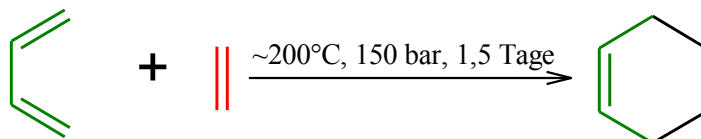


ABBILDUNG 11: DIELS-ALDER-REAKTION ZWISCHEN 1,3-BUTADIEN UND ETHEN ZU CYCLOHEXEN

Die Reaktion findet allerdings nur unter bestimmten Voraussetzungen statt. Nicht jedes Dien/Dienophil-Paar kann über die von Diels und Alder entdeckte Reaktion umgesetzt werden. Die Reaktion verläuft über eine Wechselwirkung der Grenzorbitale HOMO (Highest occupied molecular orbital) und LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) des jeweiligen Diens bzw. Dienophils. Liegen die beiden Grenzorbitale auf einem ähnlichen energetischen Niveau, können die beiden  $\pi$ -Orbitale in einem Übergangszustand überlappen und eine neue  $\sigma$ -Bindung bilden. Je größer der energetische Unterschied der Grenzorbitale ist, desto gehemmter ist die Reaktion. Um dennoch eine Diels-Alder Reaktion zu erzwingen, kann die Reaktionstemperatur, die Reaktionszeit oder der Druck erhöht werden. In der Literatur wird ebenfalls von einer katalytischen Wirkung von Lewis Säuren berichtet, um die Reaktionsbedingungen möglichst sanft wählen zu können (67).

Da der Unterschied im Energieniveau der Orbitale entscheidend für die Reaktionsbedingungen ist, ergibt sich hieraus auch eine Chance die Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur über die Molekülarchitektur gezielt einzustellen oder sie sogar rechnergestützt für verschiedenste Dien/Dienophil Paare voraus zusagen (68).

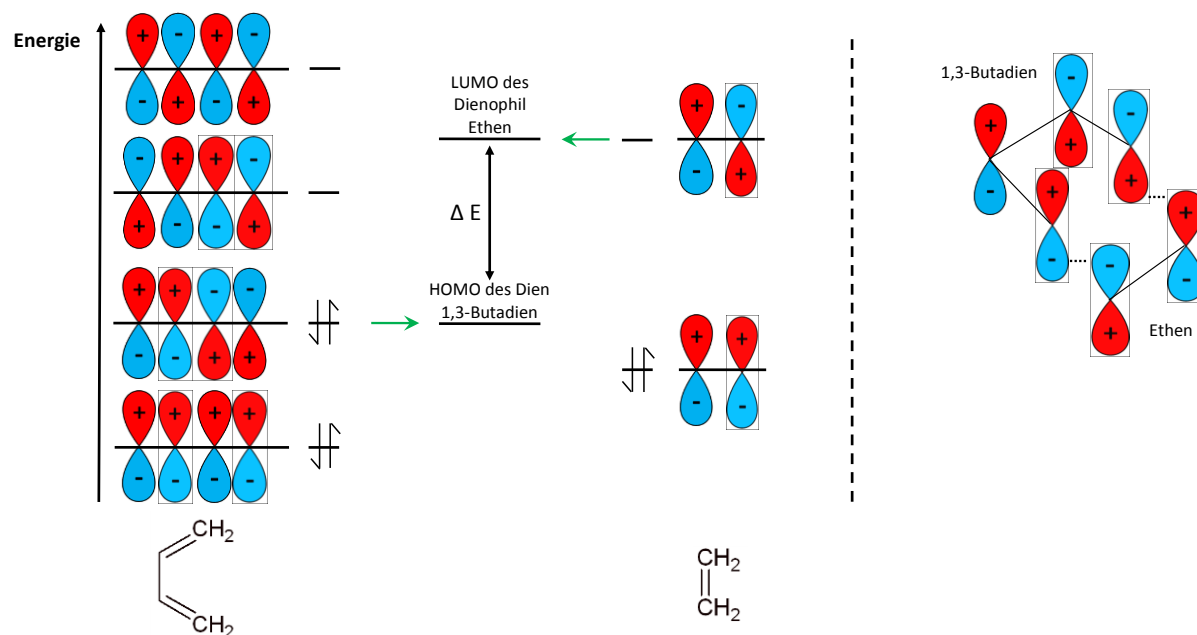


ABBILDUNG 12: GRENZORBITALSCHHEMA DER DIELS-ALDER-REAKTION MIT NORMALER ELEKTRONENVERTEILUNG (69).

Das Energieniveau der Orbitale kann über die Substituenten der jeweiligen Moleküle verändert werden. In der Regel befindet sich das HOMO des elektronreichen Diens auf einem energetisch niedrigeren Niveau als das LUMO des elektronenarmen Dienophils. Dementsprechend sollten am Dien vorwiegend elektronenschiebende Substituenten mit einem (+)M- oder (+)I-Effekt gebunden sein. Idealerweise verfügt das Dien also beispielsweise über  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $-\text{CH}_3$  Gruppen, damit das HOMO energetisch angehoben wird. Um HOMO und LUMO energetisch weiter anzunähern sollte das Dienophil elektronenziehende Gruppen wie  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$  oder  $-\text{COOH}$  mit (-)M- oder (-)I- Effekt enthalten, um das LUMO energetisch abzusenken. Die Reaktion wird erleichtert und die Diels-Alder Temperatur sowie die Reaktionszeit herabgesetzt.

Die Reaktion zwischen einem elektronenarmen Dien und einem elektronenreichen Dienophil ist ebenfalls denkbar, wenn auch seltener. In der Literatur spricht man von einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf (70). Der oben beschriebene Mechanismus gilt auch in diesem Fall. Allerdings reagiert das Dien über sein abgesenktes LUMO und das Dienophil über sein angehobenes HOMO.

Ein konkretes und in der Literatur sehr häufig verwendetes Beispiel einer Diels-Alder-Paarung ist die Reaktion von einem Furfuryl-Derivat (z.B. aus dem Furfurylalkohol) mit einem Maleinimid (71)·(72)·(73)·(74). Die Reaktion der Edukte zum geschlossenem Ring findet (je nach Substituent) schon bei Temperaturen kleiner 60 °C statt. Die Rückreaktion bereits bei 90 °C (75).

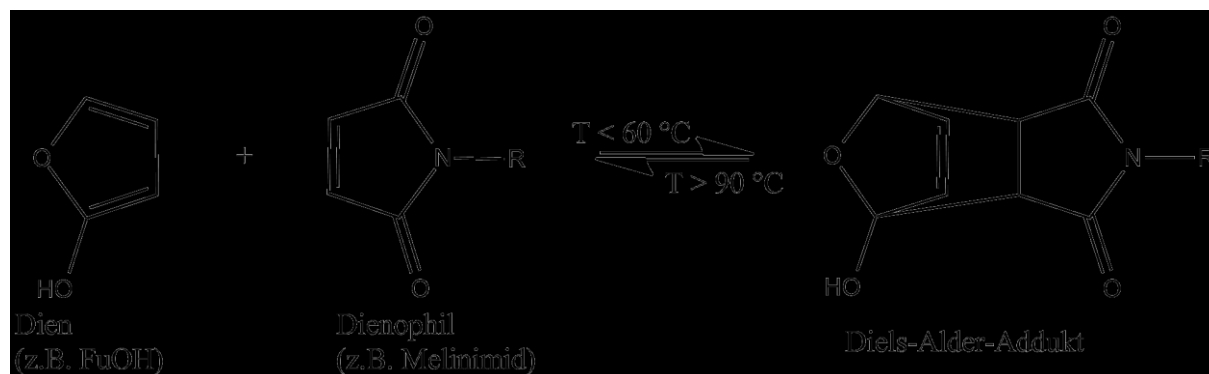


ABBILDUNG 13: THERMOREVERSIBLE DIELS-ALDER - REAKTION ZWISCHEN FURAN- UND MALEINIMID-DERIVATEN.

Bei der Umsetzung von zwei Diels-Alder aktiven Edukten unter Bildung eines neuen Sechsrings können meist mehrere Stereoisomere gebildet werden. Der Angriff des Dienophils an das Dien kann dabei nach zwei Arten verlaufen. Man spricht in diesem Fall von einem endo- bzw. einem exo-Angriff. In der Regel wird bevorzugt das Stereoisomer in der endo-Form gebildet (76). Da das Gleichgewicht der Diels-Alder-Reaktion in der Regel nur unwesentlich durch die endo bzw. exo Form beeinflusst wird, wird im Weiteren nicht zwischen exo- bzw. endo-Form unterschieden.

Einer der Forschungsschwerpunkte bei dem als Basischemie auf die Diels-Alder-Reaktion zurückgegriffen wird sind selbstheilende Polymere (77). Der Grund liegt in der Besonderheit der Diels-Alder-Reaktion. Die neu gebildete kovalente  $\sigma$ -Bindung lässt sich bei erhöhten Temperaturen ohne Bildung von Radikalen vollständig in den Ausgangszustand zurückbilden und beim Abkühlen auf die Diels-Alder-Temperatur wieder herstellen. Die Rückreaktion zu den Edukten wird als Retro-Diels-Alder-Reaktion (rDA) bezeichnet und ist seit der Entdeckung der Diels-Alder-Reaktion bekannt (78). Eine Diels-Alder-Paarung ist eine thermoreversible Reaktion und bietet neben der Herstellung von selbstheilenden Polymeren (77) die Möglichkeit Eigenschaften von Duromeren wie eine hohe Steifigkeit, Festigkeit, Wärmeformbeständigkeit

oder Witterungsbeständigkeit gezielt einzustellen, ohne die Wiederaufschmelzbarkeit des Materials zu verlieren. (79). Wie bei fast allen vernetzenden Systemen, sind die Vernetzungsdichte und die Netzwerkarchitektur entscheidend für die späteren Eigenschaften des Polymernetzwerks. Auch die Verarbeitbarkeit des Materials wird von der Vernetzungsdichte maßgeblich beeinflusst. Daher wird hier folgend der Einfluss der Funktionalität auf die Netzbildung beschrieben.

## 2.3 Theorie der Netzbildung und Gelbildung

Bei klassischen Härtungsreaktionen nimmt mit steigendem Reaktionsumsatz das Molekulargewicht bis zu einem unendlich großen dreidimensionalen Netzwerk zu. Der Punkt, an dem sich das Netzwerk gebildet hat, wird auch als Gelpunkt bezeichnet. Dabei geht das System vom flüssigen in einen festen, nicht mehr fließfähigen Zustand über. Die mechanischen und thermischen Eigenschaften ändern sich schlagartig.

Der Gelpunkt ist die charakteristische Größe von vernetzenden Systemen und wird hier folgend detailliert beschrieben.

### 2.3.1 Vernetzungs-Reaktion und Umsatz am Gelpunkt

Nach der Theorie von Flory und Stockmeyer (80) wird der Umsatz der Vernetzungspaare beim Erreichen des Gelpunktes auch als kritischer Umsatz ( $X_{Gel}$ ) bezeichnet und kann durch Formel 3 berechnet werden.

$$X_{Gel} = [(f_e - 1) * (g_e - 1)]^{-0,5} \quad \text{Formel 3}$$

Demnach ist der kritische Umsatz ( $X_{Gel}$ ) abhängig von der Funktionalität der Härter-Komponente  $g_e$  (z.B. ein Amin) und der Anzahl der funktionellen Gruppen im Monomer bzw. Polymer  $f_e$  (z.B. ein Epoxidharz) (81). Flory und Stockmeyer (80) nehmen in ihrer Theorie an, dass eine Verknüpfung von zwei Molekülen zufällig gebildet wird. In der Theorie wird vereinfacht davon ausgegangen, dass keine Ringe gebildet werden und Volumeneffekte und sterische Hindernisse die Verknüpfungsreaktion nicht beeinflussen (82)·(83).

Übertragen auf ein thermisch reversibel vernetzbares Polymer beschreibt  $f_e$  die Anzahl der Diels-Alder aktiven Diene in der Seitengruppe des Polymers mit einem Molekulargewicht  $M_n$ . Dementsprechend ist  $g_e$  gleich der Funktionalität des Dienophils. In dieser Arbeit werden ausschließlich difunktionelle Dienophile eingesetzt,  $g_e$  ist folglich immer gleich zwei und Formel 3 vereinfacht sich zu Formel 4.

$$X_{Gel} = [(f_e - 1)]^{-0,5} \quad \text{Formel 4}$$

Die Funktionalität der hier verwendeten Polymere mit Dien-Funktionalität in den Seitengruppen berechnet sich nach Formel 5 aus dem Quotienten des Molekulargewichts des gesamten Polymers ( $M_n$ ) und dem Molekulargewicht der Wiederholeinheit von einer Dien-Funktionalität bis zur nächsten ( $M_f$ ) (vgl. Abbildung 14 und Abbildung 15).

$$f_e = \frac{M_n}{M_f} \quad \text{Formel 5}$$

Das Molekulargewicht  $M_f$  ergibt sich aus dem Molekulargewicht der Acrylat-Monomere mit Dien-Funktionalität ( $M_x$ ) und dem Molekulargewicht der Acrylat-Monomere ohne Dien-Funktionalität ( $M_y$ ) sowie dem molaren Anteil der Acrylate mit Dien-Funktionalität ( $x$ ) nach Formel 6.

$$M_f = \left( \frac{x + (1 - x)}{x} - 1 \right) \cdot M_y + 1 \cdot M_x = 9 \cdot M_y + 1 \cdot M_x \quad \text{Formel 6}$$

In Abbildung 14 ist zum besseren Verständnis beispielhaft eine Wiederholeinheit (besser man spricht hier von „Netzbogenlänge“ oder ähnlichem) mit einem molaren Anteil ( $x$ ) von 10 Prozent dargestellt. Folglich setzt sich die Wiederholeinheit aus einem Acrylat mit und neun Acrylaten ohne Dien-Funktionalität, mit einem Molekulargewicht  $M_x$  von 166 g/mol bzw. einem Molekulargewicht  $M_y$  von 108 g/mol, zusammen.

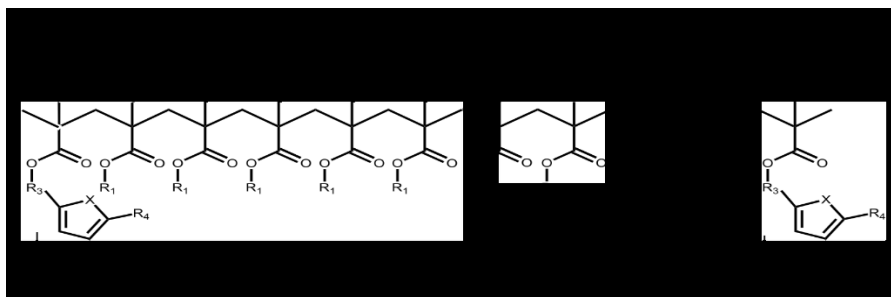


ABBILDUNG 14: BEISPIEL FÜR EINE WIEDERHOLUNGSEINHEIT MIT EINEM MOLEKULARGEWICHT  $M_f$  MIT EINEM MOLAREN ANTEIL AN ACRYLATEN MIT DIEN-FUNKTIONALITÄT VON 10 %

Setzt man die Werte für  $x$ ,  $M_x$  und  $M_y$  in Formel 6 ein, ergibt sich Formel 7 und ein Molekulargewicht der Wiederholungseinheit  $M_f$  von 1138 g/mol.

$$M_f = \left( \frac{0.1 + (1 - 0.1)}{0.1} - 1 \right) \cdot M_y + 1 \cdot M_x = 9 \cdot 108 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 1 \cdot 166 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1138 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \text{Formel 7}$$

Für ein Polymer mit den gleichen Anteil an Acrylaten, aber einem molaren Anteil an Dien-Funktionalitäten von lediglich 5 Prozent, erhält man nach Formel 8 die in Abbildung 15 dargestellte Wiederholungseinheit mit einem Molekulargewicht  $M_f$  von 2218 g/mol.

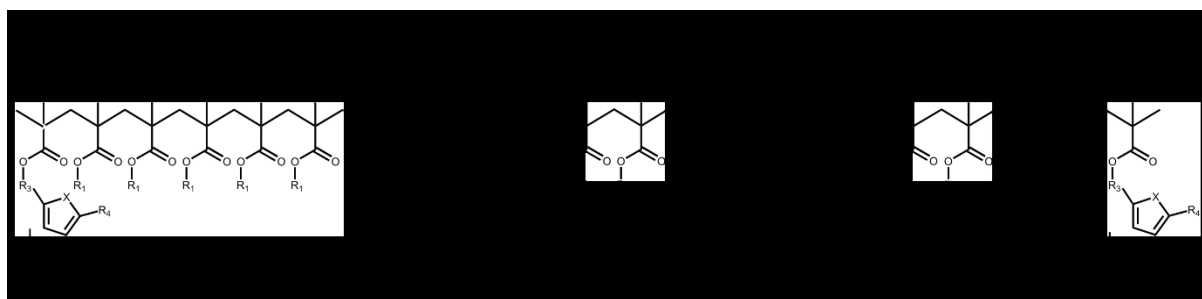


ABBILDUNG 15: BEISPIEL FÜR EINE WIEDERHOLUNGSEINHEIT MIT EINEM MOLEKULARGEWICHT  $M_f$  MIT EINEM MOLAREN ANTEIL AN ACRYLATEN MIT DIENFUNKTIONALITÄT VON 5 PROZENT

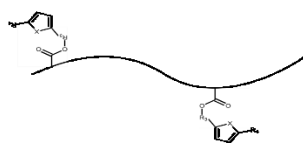
$$M_f = \left( \frac{0.05 + (1 - 0.05)}{0.05} - 1 \right) \cdot M_y + 1 \cdot M_x = 19 \cdot 108 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 1 \cdot 166 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2218 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \text{Formel 8}$$

Ist das Molekulargewicht des Polymers ( $M_n$ ) zum Beispiel durch eine GPC Messung bekannt, kann nach Formel 5 die Funktionalität  $f_e$  berechnet werden. Nimmt man für die oben gezeigten Beispiele jeweils ein Molekulargewicht von 30.000 g/mol an, erhält man für  $f_e$  mit  $M_f = 1138$  g/mol bzw.  $M_f = 2218$  g/mol für 10 Prozent bzw. 5 Prozent Dien-Anteil ( $x$ ) eine Funktionalität von 26 bzw. 13.

Beispiel:

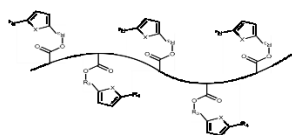
Thermisch reversibel vernetzbares Polymer mit 30.000 g/mol und 5 % Dien





$$fe = \frac{Mn}{Mf} = \frac{30\,000\text{ g/mol}}{2\,218\text{ g/mol}} \approx 13$$

Thermisch reversibel vernetzbares Polymer mit 30.000 g/mol und 10 % Dien

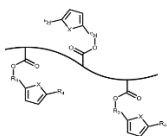


$$fe = \frac{Mn}{Mf} = \frac{30\,000\text{ g/mol}}{1\,138\text{ g/mol}} \approx 26$$

Dementsprechend nimmt bei gleichbleibendem Molekulargewicht, aber steigendem Dien-Anteil, die Funktionalität der Polymerkette zu (hier von 13 auf 26). Die Abhängigkeit der Funktionalität vom Molekulargewicht des Polymers ist in dem unten gezeigten Beispiel verdeutlicht. Bei 10 Prozent Dien-Anteil und einem Molekulargewicht von 10.000 g/mol sinkt die Funktionalität von 26 auf 9.

Beispiel:

Thermisch reversibel vernetzbares Polymer mit 10.000 g/mol und 10 % Dien



$$fe = \frac{Mn}{Mf} = \frac{10\,000\text{ g/mol}}{1\,138\text{ g/mol}} \approx 9$$

Da wie oben beschrieben die Funktionalität des Dienophils im Kontext dieser Arbeit immer gleich zwei ist, hängt der kritische Umsatz am Gelpunkt nur vom Molekulargewicht der Polymerkette und vom Anteil der Dien-Funktionalitäten im Polymer ab (vgl. Formel 4 und Formel 5).

In Diagramm 2 ist der kritische Umsatz am Gelpunkt in Abhängigkeit des Molekulargewichts dargestellt. Bei der Berechnung wurden Molekulargewichte für das Polymer in einem Bereich von 5.000 g/mol bis 50.000 g/mol berücksichtigt. Die Berechnungen wurden jeweils für ein Dien-Anteil von 5 % (▲), 10 % (■) bzw. 15 % (●) angefertigt.

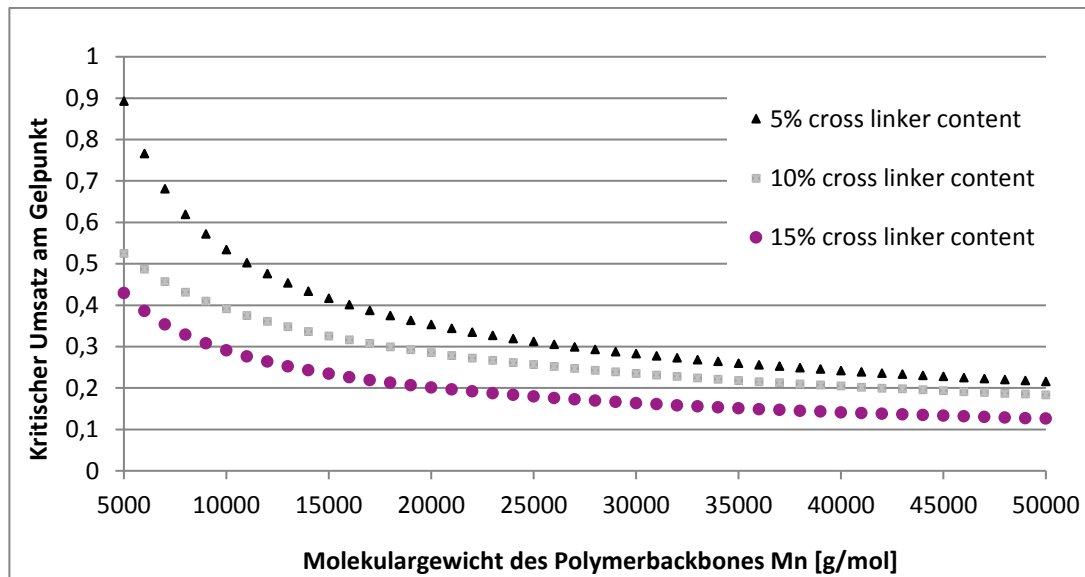


DIAGRAMM 2: ABHÄNGIGKEIT DES KRITISCHEN UMSATZES AM GELPUNKT IN ABHÄNGIGKEIT VOM MOLEKULARGEWICHT DER POLYMERKETTE ( $M_N$ ) UND DES DIEN-ANTEILS (X)

### 2.3.2 Besonderheiten bei neuartigen thermisch reversiblen Polymernetzwerken auf Diels-Alder Basis

Im Gegensatz zu der irreversiblen duroplastischen Härtungsreaktion, wie z.B. der aminischen Epoxid-Reaktion, stellt sich bei der Ver- und Entnetzungsreaktion zwischen Dien und Dienophil ein temperaturgesteuertes Gleichgewicht ein. Je nach anliegender Temperatur können die thermischen und mechanischen Eigenschaften von einem vollständig duroplastischen Eigenschaftsbild bei Raumtemperatur zu einem vollständig thermoplastischen Eigenschaftsbild bei Temperaturen oberhalb der „inversen Geltemperatur“ (z.B. 180 °C) verändert werden (s. Abbildung 16).

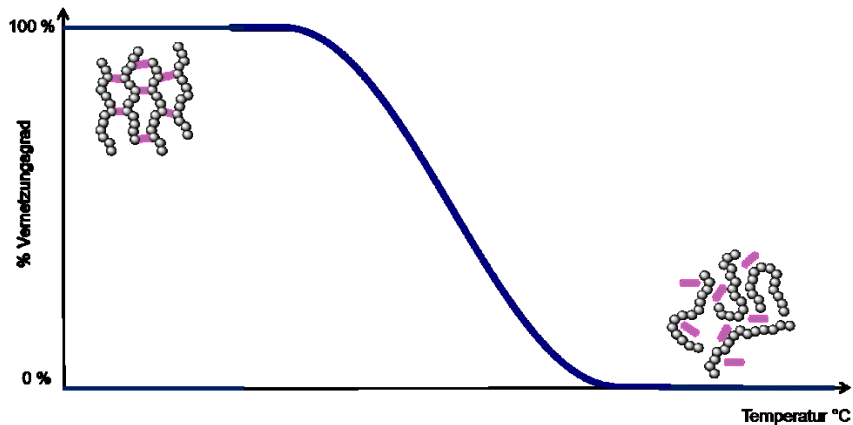


ABBILDUNG 16: DIELS-ALDER-GLEICHGEWICHT FÜR DIE NETZWERKAUFLÖSUNG BEI STEIGENDER TEMPERATUR

Als „**inverse Geltemperatur**“ wird hier die Temperatur bezeichnet, bei der einerseits beim Aufheizen durch die Öffnung der Vernetzungsstellen der Übergang von einem Netzwerk wieder zu einzelnen Polymerketten erfolgt. Wie in Kapitel 2.3.1 bereits beschrieben, hängt der Umsatz am Gelpunkt von der Funktionalität der eingesetzten Komponenten und somit vom Molekulargewicht und dem Vernetzer-Anteil ab. Bei einem thermisch reversiblen Polymernetzwerk hängt folglich auch die inverse Geltemperatur von der Funktionalität ab. Wie in Diagramm 3 dargestellt, kann ein Matrixsystem mit einem Gelpunkt bei ca. 28% Umsatz der Vernetzer-Komponenten sowohl aus einem Polymer mit einem  $M_n$  von ca. 10.000 g/mol und 15% Vernetzer, als auch aus einem Polymer mit einem  $M_n$  von ca. 20.000 g/mol und 10% Vernetzer, eingestellt werden (Matrix A). Bei einem Polymer mit einem  $M_n$  von ca. 20.000 g/mol und 15% Vernetzer geht das System bereits bei 20% Umsatz in den Gelzustand über.

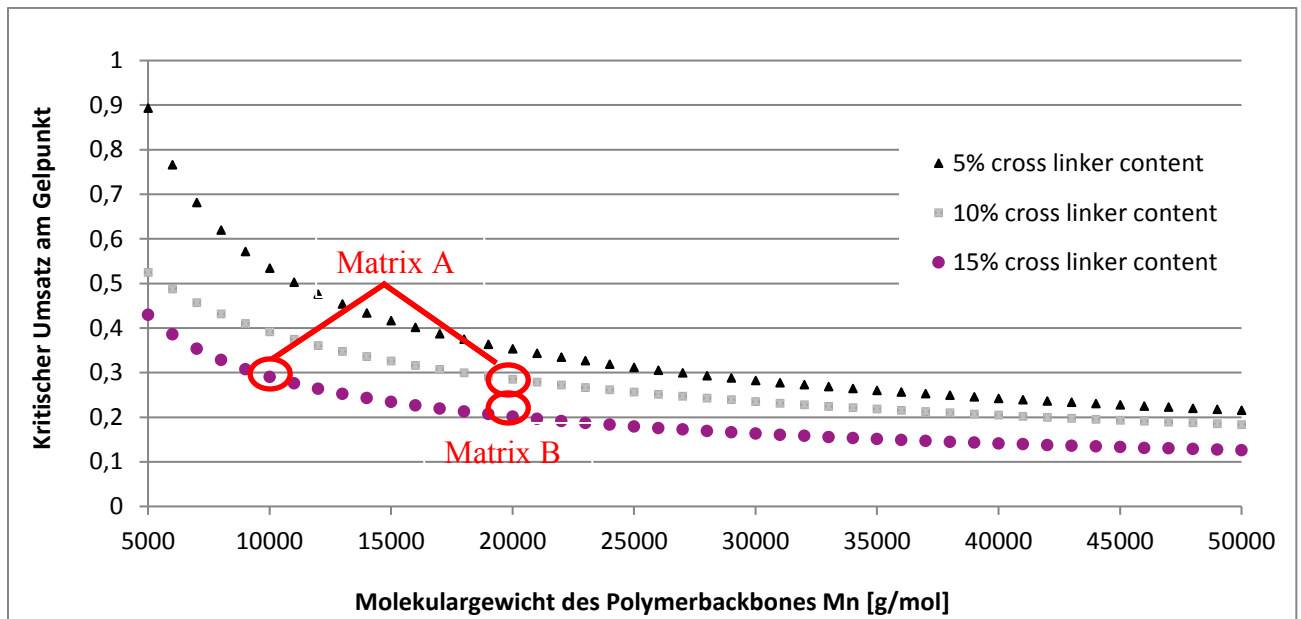


DIAGRAMM 3: ABHÄNGIGKEIT DES KRITISCHEN UMSATZES AM GELPUNKT IN ABHÄNGIGKEIT VOM MOLEKULARGEWICHT DER POLYMERKETTE ( $M_N$ ) UND DES DIEN-ANTEILS (X)

Wie in Abbildung 17 gezeigt, verschiebt sich somit auch die inverse Geltemperatur von Matrix A zu Matrix B nach oben, da mehr Vernetzungsstellen geöffnet werden müssen. Je früher das Material den Gelzustand verlässt, desto niedriger ist die Viskosität bei gleicher Temperatur. Für eine gute Umformbarkeit des Materials sollten folglich das Molekulargewicht und der Vernetzer-Anteil möglichst gering gewählt werden.

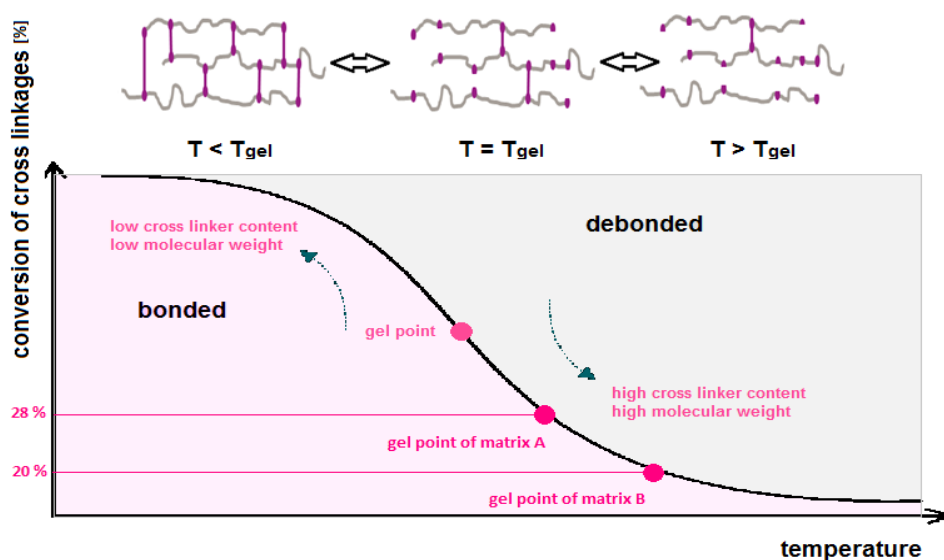


ABBILDUNG 17: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER GELPUNKTVERSCHIEBUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER FUNKTIONALITÄT  $F_E$  UND DER TEMPERATUR

Durch den Gleichgewichtscharakter der Diels-Alder-Reaktion bildet sich beim Abkühlen das Netzwerk wieder aus; je nach den kinetischen Verhältnissen z.B. aufgrund der zunehmenden Viskosität der Schmelze bei sinkender Temperatur kann sich ein Hysterese-artiger Verlauf der Gleichgewichtskurve ergeben. Bei Temperaturen unterhalb des Gelpunktes und insbesondere unterhalb der Glas temperatur, werden die reaktiven Diels-Alder-Komponenten allerdings nicht mehr komplett zusammenfinden, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Abkühlgeschwindigkeit des Systems bis zum Erreichen des Gelpunktes von entscheidender Bedeutung ist. Im Gegensatz zu der physikalischen Wechselwirkung in teilkristallinen Polymerwerkstoffen, bilden sich hier aber chemisch verknüpfte (kovalente) Netzpunkte, die sich auch bei tieferen Temperaturen nicht mehr lösen.

### 2.3.3 Inhomogenität und Defekte in Polymernetzwerken

Ein ideales Polymernetzwerk sollte in der Theorie aus einem einzigen Makromolekül mit unendlichem Molekulargewicht bestehen und kann am einfachsten durch ein gleichmäßiges Gitter beschrieben werden (Abbildung 18) (84) (85). Nach Rempp et al. weist ein ideales Polymernetzwerk die gleiche Zahl an Vernetzungspunkten pro Volumeneinheit, das heißt die gleiche Vernetzungsdichte ( $v$ ), über das gesamte Netzwerk auf. Darüber hinaus verfügt es nur über elastisch aktive Ketten, also Ketten die mit beiden Enden an verschiedene Vernetzungspunkten gebunden sind und immer den gleichen Abstand zueinander besitzen und somit über ein identisches Molekulargewicht ( $M_f$ ) verfügen (86) (84) (85).

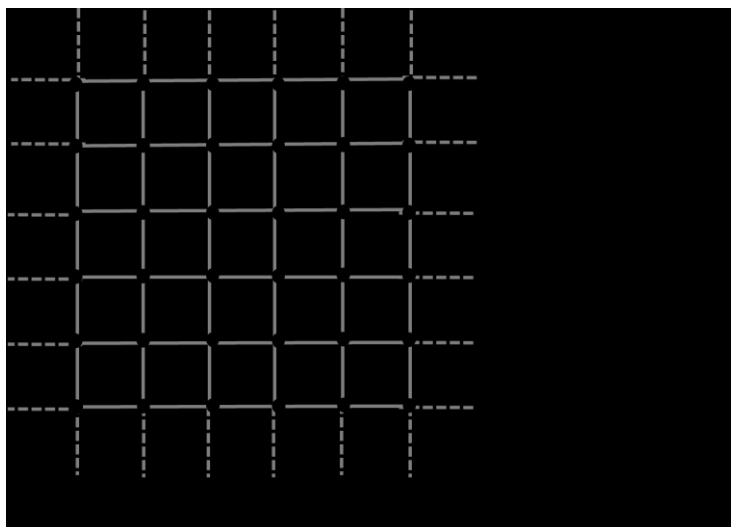


ABBILDUNG 18: GITTERMODELL ZUR DARSTELLUNG EINES IDEALEN POLYMERNETZWERKES

Bei der Synthese von realen Polymernetzwerken kommt es beispielsweise durch diffusionskontrollierte unterschiedliche Reaktivitäten der Monomere, Verdünnungseffekte, eine Vorordnung der Monomere im unvernetzten Zustand oder unterschiedliche Reaktivitäten der funktionellen Vernetzermoleküle zu Fehlern in der Netzwerkstruktur (87).

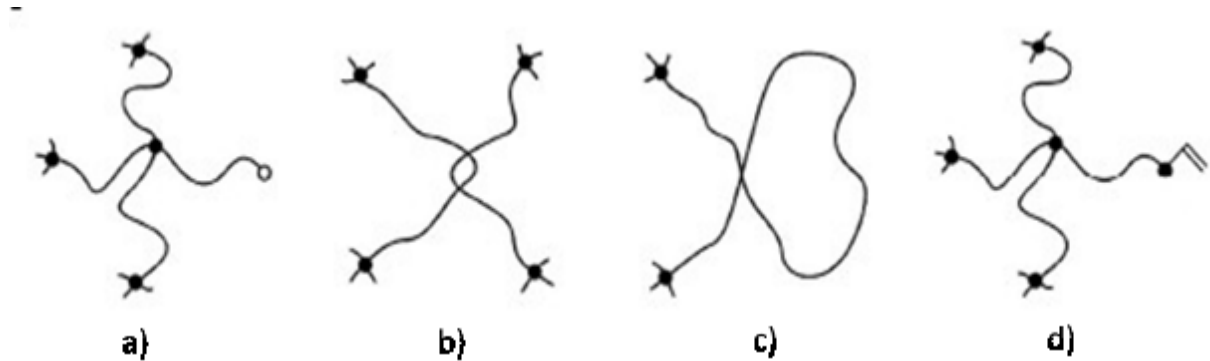


ABBILDUNG 19: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG VON MÖGLICHEN NETZWERKDEFEKTEN IN EINEM REALEN POLYMERNETZWERK (84)

Wie in Abbildung 19 dargestellt kann es bei chemisch gebundenen Netzwerken zu Defekten durch freie Kettenenden (a), miteinander verknäulte Kettenschlaufen (b), intramolekulare Kettenschlaufen oder Ringbildung (c) und nur einseitig abreagierte Vernetzermoleküle kommen (d) (85) (87) (88). Durch die Defekte wird die Vernetzungsdichte ( $\nu$ ) und somit das gesamte Eigenschaftsbild des Netzwerks maßgeblich beeinflusst. Lose Kettenenden verringern zusätzlich den Anteil an elastisch aktiven Netzwerkketten und wirken verdünnend auf das Polymernetzwerk (88). Die mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise der Schermodul  $G$  oder die Reißfestigkeit  $\tau_B$  nehmen ab. Nach Flory kann der Einfluss der freien Kettenenden in einem Polymernetzwerk auf die mechanischen Eigenschaften durch den folgenden Korrekturfaktor beschrieben werden (89).

$$\left(1 - \frac{2M_f}{M_n}\right) \quad \text{Formel 9}$$

Dabei ist  $M_f$  die Netzbogenmasse, also das Molekulargewicht der Netzkette zwischen zwei Vernetzungspunkten und  $M_n$  das Molekulargewicht des Polymers im unvernetzten Zustand. Nach Flory (89) (90), Schurz (89) und Lechner et al. (90) kann der Elastizitätsmodul, hier beispielhaft der Schubmodul  $G$ , und die Festigkeit, hier die Reißfestigkeit  $\tau_B$ , nach Formel 10 und Formel 11 korrigiert werden.

$$G_{real} = \phi * \rho * R * T * \left(1 - \frac{2M_f}{M_n}\right) \quad \text{Formel 10}$$

$$\tau_{Breal} = \tau_{Bideal} * \left(1 - \frac{2M_f}{M_n}\right) \quad \text{Formel 11}$$

Dabei entspricht  $\phi$  einer Energiekorrektur,  $\rho$  der Dichte des Polymernetzwerks,  $R$  der Gaskonstante,  $T$  der Temperatur und  $\tau_{Bideal}$  der Reißdehnung in einem idealen Netzwerk. Dementsprechend ist der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Netzwerken die aus Oligomeren oder Polymeren mit einem kleinen Molekulargewicht aufgebaut werden deutlich stärker als bei jenen mit einem großen  $M_n$  (89). Denn nimmt bei gleicher Netzbogenmasse  $M_f$ , dass Ausgangsmolekulargewicht  $M_n$  ab, desto kleiner wird der Korrekturfaktor in Formel 9 und gleichermaßen nach Formel 10 und Formel 11 auch der Elastizitätsmodul und die Festigkeit. Erst wenn  $M_n \gg M_f$  ist, wird der Einfluss durch freie Kettenenden vernachlässigbar klein. Die mechanischen Eigenschaften von schwach vernetzten Polymernetzwerken, wie das im Kapitel 2.3.1 beschriebene thermisch reversible System, zeigen folglich eine starke Abhängigkeit vom Molekulargewicht der nicht vernetzten Ausgangskomponente (89).

Nach Flory und Fox gilt ein ähnlicher Zusammenhang auch für die Glasübergangstemperatur. Demnach ist die Glasübergangstemperatur reziprok proportional zum Molekulargewicht und nimmt folglich bei sinkendem Molekulargewicht ab (91).

Nach dieser Theorie ist ein hohes Molekulargewicht wünschenswert, da bessere mechanische Eigenschaften und eine höhere Glasübergangstemperatur erreicht werden können, und so den industriellen Anforderungen besser gerecht werden. Auf der anderen Seite führt ein hohes Molekulargewicht zu einer schnelleren Vergelung des Materials, was zu einer schlechteren Verarbeitbarkeit führt. Bei der Optimierung des Materials in dieser Arbeit wird daher ein Fokus auf das Molekulargewicht gelegt, um das Material so einzustellen, dass sowohl die Anforderungen in der Anwendung als auch im Prozess erfüllt werden können.

## 2.4 Faserverbundwerkstoffe

Um einen Synergieeffekt zwischen dem in dieser Arbeit zu entwickelnden thermisch reversiblen Polymer und einer Verstärkungsfasern zu ermöglichen, muss die Matrix gezielt auf die Eigenschaften des verwendeten Fasermaterials angepasst werden. Um eine gezielte Optimierung an dem Matrixmaterial vornehmen zu können, werden hier folgend die Grundlagen Faserverbundtechnologie und deren Herstellungsprozesse dargestellt.

### 2.4.1 Allgemein

Verbundwerkstoffe bestehen aus mindestens zwei oder mehr nicht ineinander löslichen Phasen. Durch die gezielte Kombination von Werkstoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften wird ein Synergieeffekt erzeugt, der zu besseren Eigenschaften des Materialverbundes im Vergleich zu den eingesetzten Einzelkomponenten führt. Im Gegensatz zu Füllstoffen, die in der Regel zur Kostenreduktion oder Erhöhung bzw. Absenkung der Dichte bei näherungsweise gleichen mechanischen Eigenschaften eingesetzt werden (92), sollen bei Verbundwerkstoffen vorzugsweise die mechanischen Eigenschaften verbessert werden. Um diesen Synergieeffekt zu erzeugen, müssen sich die zu optimierenden Eigenschaften mindestens um den Faktor 3 unterscheiden (93).

Idealerweise verfügt eine der beiden Phasen über hohe mechanische Eigenschaften. Im Materialverbund trägt sie die Lasten, wohingegen die einbettende Phase durch ihr duktilen Verhalten primär eine Schutzfunktion übernimmt und die Lasten auf die verstärkende Komponente überträgt. Bei Faserverbundwerkstoffen werden Fasermaterialien als verstärkende Komponente eingesetzt (vgl. Kapitel 2.4.2) und in ein Polymer (vgl. Kapitel 2.1), eingebettet. Um den Synergieeffekt optimal ausnutzen zu können, muss die Faser über eine höhere Festigkeit als die Matrix verfügen und die Matrix über eine höhere Streckgrenze als die Faser (93). Die Anisotropie der Faser spielt in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle. Die maximale Festigkeit der Faser liegt in Faserrichtung. Die Ausrichtung der Faser kann der zu erwartenden Belastung angepasst und optimiert werden (28). Ein weiterer entscheidender Faktor neben der Leistungsfähigkeit von Faser und Matrix ist ihre Affinität zu einander. Eine hohe Affinität führt zu einer guten Anhaftung der Matrix an die Faser. Demzufolge führt nicht jede Materialkombination aus Faser und Matrix zu einem funktionierenden Faserverbund und die Auswahl und Abstimmung der Ausgangsmaterialien sind von entscheidender Bedeutung.



### 2.4.2 Verstärkungsfasern

Das Fasermaterial besteht vorzugsweise aus Kohlenstoff, Glas oder Aramid. Unterschieden wird hierbei zwischen teilchen-, kurzfaser-, langfaser- und endlosfaserverstärkten Composites. Grundsätzlich gilt, dass mit zunehmender Faserlänge auch die Verstärkungswirkung zunimmt. Das Optimum des angestrebten Synergieeffekts wird mit endlosfaserverstärkten Composites erzielt, da sich die Verstärkungsfaser über die gesamte Bauteillänge erstreckt. Auch die Fasermaterialien selbst unterscheiden sich zum Teil erheblich in ihrem Eigenschaftsprofil (Tabelle 3).

TABELLE 3: ÜBERSICHT VON FASERMATERIALIEN UND STAHL UND IHRE EIGENSCHAFTEN

Faser	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	E-Modul [GPa]
Aramid (94) (95)	1,5	2300	2,0	60
		-	-	-
		3600	4,0	186
Basalt (96) (97) (95)	2,8	1000	1,5	64
		-	-	-
		4800	3,2	89
Glas (98) (99)	2,6	1300	2,0	21
		-	-	-
		3700	4,3	83
Kohlenstoff (100)	1,8	2000	0,5	180
		-	-	-
		7000	2,3	700
Stahl (100)	7,9	400	2,0	210
		-	-	
		2600	10,0	

Neben den Ausgangsmaterialien bei der Faserherstellung, werden die späteren Eigenschaften zudem vom Herstellungsprozess maßgeblich beeinflusst. Wird beispielsweise das Ausgangsmaterial, der sogenannte Precursor, zur Kohlenstofffaserherstellung mit Temperaturen um 1300 °C belastet, erreichen die Fasern ihre maximale Festigkeit und es entstehen Fasern mit einer Festigkeit (high tensile, HT) von bis zu 7000 MPa. Wird die Faser hingegen mit höheren Temperaturen um 3000 °C behandelt, nehmen die Festigkeit und Bruchdehnung in der Regel zwar ab, gleichzeitig steigt die Fasersteifigkeit bis auf einen

E-Modul von 700 GPa an. Man spricht in diesem Fall von hochsteifen (high modulus, HM) bzw. ultrasteifen (ultra high modulus, UHM) Fasern.

### 2.4.3 Herstellungsprozesse von Faserverbundwerkstoffen

Zur Herstellung von Faserverbundwerkstoffen aus textilen Flächengebilden und Kunststoffen gibt es eine Reihe von zum Teil sehr unterschiedlichen Prozessen. Niedrig viskose Monomer-Mischungen zur Herstellung von duroplastischen Composites (Thermosets) werden dabei häufig über Infusionsprozesse direkt zu einem Bauteil verarbeitet. Thermoplastische Composites werden in der Regel in einem Thermoforming Prozess über die aufgeschmolzene Prepreg-Matrix zu Laminaten verarbeitet. Unter Prepregs versteht man in diesem Zusammenhang vorimprägnierte (engl. **Preimpregnated**) Fasermaterialien, die als Halbzeuge für den eigentlichen Herstellungsprozess eingesetzt werden. Tabelle 4 gibt eine Übersicht der gängigsten Verfahren.

TABELLE 4: ÜBERSICHT DER GÄNGIGSTEN HERSTELLUNGSVERFAHREN VON COMPOSITES (101)· (102)· (103)

Verfahren	Polymerklasse	Prozess	Automatisierungsgrad
Handlaminieren	Thermosets	Halbzeug	--
Nasspressen	Thermosets	Direkt	o
Wickelverfahren	Thermosets	Direkt	+ / ++
Injektionsverfahren	Thermosets	Direkt	- / o
Prepreg/Thermoforming	Thermosets/Thermoplaste	Halbzeug	+

Fast ein Drittel der industriellen Composite-Produktion wird über offene Verfahren wie das Handlaminieren hergestellt (Abbildung 20). Als Grund sind vor allem die geringen Investitionskosten zu nennen. Offene Verfahren laufen in der Regel durch einfaches händisches Imprägnieren ohne komplizierte Werkzeuge ab. Um das Bauteil zu erzeugen wird nach und nach eine Faserschicht auflaminiert, bis die gewünschte Form und Wanddicke erreicht ist. Der Automatisierungsgrad ist dementsprechend niedrig (101).



ABBILDUNG 20: SCHEMATISCHER AUFBAU EINES HANDLAMINIER-PROZESSES (104)

Um größere Stückzahlen für eine Serienfertigung möglich zu machen, wird häufig auf sogenannten Infusionsverfahren wie dem RTM-Prozess (Resin-Transfer-Moulding) zurückgegriffen. Beim RTM Prozess wird eine reaktive Monomer-Mischung über Dosiereinheiten in eine geschlossene Kavität mit eingelegten trockenen Fasern überführt. In der aufgeheizten Kavität findet die Aushärtung direkt zum fertigen Bauteil statt. Durch die geschlossene Form können so beidseitig glatte Oberflächen erzeugt werden. Der Automatisierungsgrad ist auf Grund der direkten Bauteilherstellung in einem Schritt höher als bei den offenen Verfahren. Eine Limitierung stellt hingegen die Härtingsreaktion dar (105).



Abbildung 21: Schematischer Ablauf eines RTM-Prozesses (106)

Den wohl höchsten Automatisierungsgrad zeigen Wickelverfahren wie beispielsweise die Pultrusion. Bei der Pultrusion werden einzelne Faserstränge (Faseroovings) zunächst durch ein Bad mit einer reaktiven Monomermischung gezogen und imprägniert. Die imprägnierten Rovings werden anschließend zu Profilen unterschiedlichster Geometrie gewickelt und durch ein beheiztes Werkzeug zur Härtung gefahren. Die Pultrusion ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von einfachen Geometrien und ähnelt dementsprechend einem Extrusionsprozess für Spritzgussformmassen (107) (108).

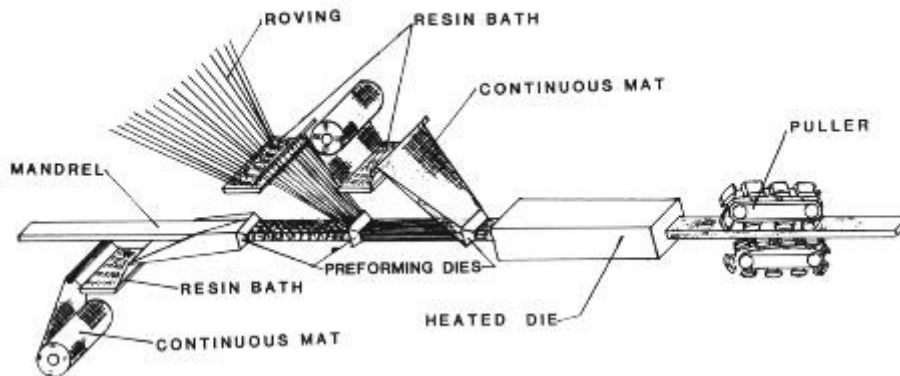


ABBILDUNG 22: SCHEMATISCHER ABLAUF EINES PULTRUSIONS-PROZESSES (107)

Ein in den letzten Jahren immer häufiger genutztes Verfahren ist der Prepreg-Prozess (**Preimpregnated**). Beim Prepreg wird in einem ersten Schritt eine trockene Faserbahn mit einer Polymermatrix in einer Coater-Anlage imprägniert (Abbildung 23). Das entstandene Halbzeug kann aufgerollt und gelagert werden, um es später in einem mehrlagigen Aufbau und Druck und Temperatur zu einem Bauteil zu verpressen. Der Prepreg-Prozess ist folglich ein Prozess zur Herstellung von faserverstärkten Halbzeugen (109).

Im Gegensatz zu einer Imprägnierung mit Thermoplasten verläuft die Imprägnierung von Thermosets bei milden Prozessbedingungen (Druck, Temperatur) ab. Nachteile von duroplastischen Prepregs zeigen sich bei der Lagerstabilität und der Konsolidierung zu Laminaten. Auf Grund ihrer Reaktivität müssen duroplastisch reaktive Prepreg-Systeme bis zur Konsolidierung bei Temperaturen bei ca.  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt gelagert werden, um die Härtingsreaktion bis zur Konsolidierung zu verlangsamen. Erst während der Konsolidierung bei erhöhten Temperaturen und Drücken findet die zeitabhängige Härtingsreaktion statt (109).

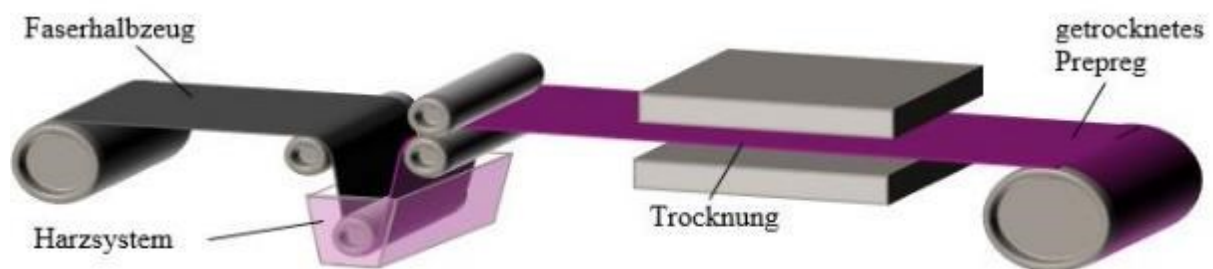


ABBILDUNG 23: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON PREPREGS (110)

Thermoplastische Prepreg Materialien sind dagegen nicht reaktiv und weisen eine höhere Lagerstabilität auf. Bei der Imprägnierung wird das Polymer nicht über ein Tauchbad aufgetragen sondern muss als trockenes Pulver auf die Faser gestreut oder direkt mittels Extruder in der Schmelze aufgebracht werden (109).

In beiden Fällen muss das Prepreg in einem weiteren Schritt unter Temperatur und Druck zu einem Bauteil verarbeitet werden (Abbildung 24).

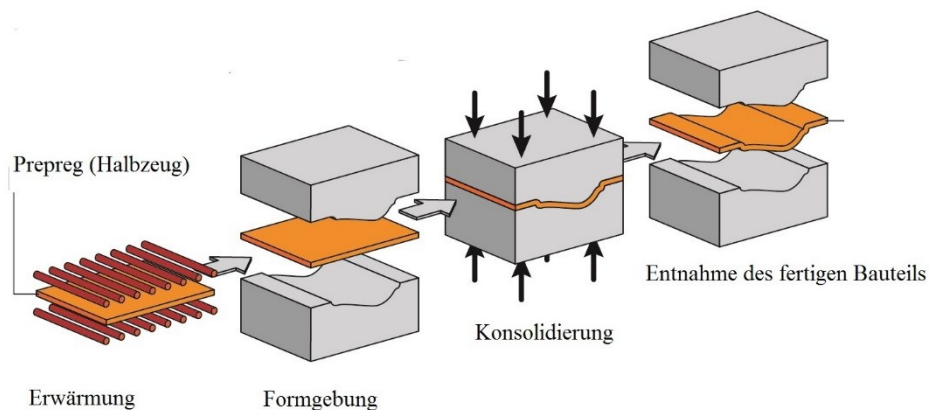


ABBILDUNG 24: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES THERMO-MOULDING PROZESSES ZUR HERSTELLUNG VON COMPOSITES (111)

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, ein Material zu entwickeln, dass einen an gängige Herstellungsprozesse angelehnten effizienteren Prozess ermöglicht. Da der Automatisierungsgrad der händischen Verfahren zu gering und damit ineffizient ist und Wickelverfahren für die in dieser Arbeit herzustellenden Muster zu aufwendig sind, wird im weiteren Verlauf ein Fokus auf die Anpassung eines Prepreg-Prozesses für ein thermisch reversibles Polymernetzwerk gelegt. Gleiches gilt für die Herstellung der Lamine und Bauteile mittels Thermo-Moulding.

### 3. Methoden

Um die Eigenschaften und das Verhalten eines neuentwickelten Materials beurteilen zu können, bedarf es einer Charakterisierung durch eine Reihe von unterschiedlichen Analyse-Verfahren. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden sind mit den genutzten Messinstrumenten, den ermittelten Messgrößen, den gewählten Parameter mit einer kurze Beschreibung der Durchführung im experimentellen Teil in Kapitel 8.1 dargestellt. Für die Charakterisierung wurden mechanische, thermische und spektroskopische Verfahren genutzt. Die Molekulargewichte wurden mittels GPC bestimmt, die Qualitätskontrolle der hergestellten Lamine wurde am Lichtmikroskop, am REM oder mittels Ultraschall durchgeführt und unter sonstige Methoden zusammengefasst.

#### 3.1 Messverfahren

##### 3.1.1 Mechanische Analysen

###### 3.1.1.1 Zugversuch nach DIN EN ISO 527-1 und 527-4

Der Zugversuch ist die wichtigste und gängigste Methode zur Bestimmung von mechanischen Eigenschaften wie der Steifigkeit oder Zähigkeit. Der Zugversuch ist ein für Kunststoffe nach DIN EN ISO 527-1 und für isotrope und anisotrope Verbundwerkstoffe nach DIN EN ISO 527-4 genormtes Verfahren. Die Durchführung des Zugversuchs ist im Prinzip sowohl nach ISO 527-1 und ISO 527-4 identisch. Sie unterscheiden sich lediglich in einigen Verfahrensparametern wie der Verformungsgeschwindigkeit oder der Prüfkörpergeometrie.

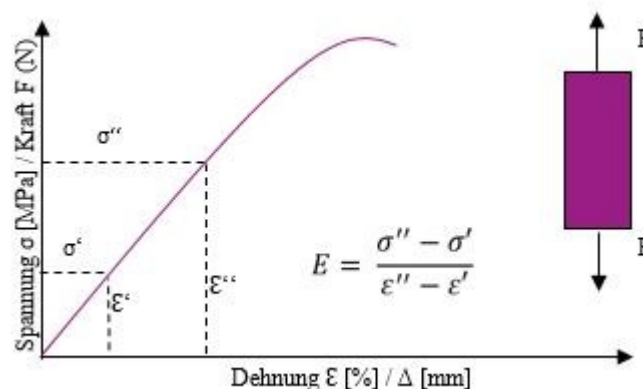


ABBILDUNG 25: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES SPANNUNGS-DEHNUNGS-DIAGRAMMS AUS DEM ZUGVERSUCH

Grundsätzlich wird beim Zugversuch ein definierter Prüfkörper einer konstanten Verformung in Längsrichtung unterzogen. Die entstehenden Kräfte sind reine Zugbeanspruchungen und werden mittels Kraftmessdosen aufgenommen. Folglich wird ein Zusammenhang zwischen der Zugkraft  $F$  und der Längenänderung  $\Delta L$  erstellt und in einem Kraft-Verlängerungs-Diagramm dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Kraft und Längenänderung ist keine werkstoffspezifischen Größen, da ein größerer Belastungsquerschnitt größere Kräfte aufnehmen kann. Die Kraft wird zur Vergleichbarkeit in Relation zum Belastungsquerschnitt gesetzt, man erhält die werkstoffspezifische mechanische Spannung  $\sigma$  und dementsprechend auch ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Anhand des Spannungs-Dehnungs-Diagramms können Eigenschaften wie der E-Modul  $E$  (Steigung im linearen Bereich), die Zugfestigkeit  $\sigma_y$  (Spannungsmaximum) und die zugehörigen Dehnungen wie die Zugdehnung (Dehnung bei  $\epsilon_y$ ) oder Bruchdehnung (Dehnung beim Bruch der Probe) bestimmt werden. Über das Zusammenspiel der Kennwerte können Aussagen über die Sprödigkeit oder Duktilität des Materials getroffen werden.

#### 3.1.1.2 3-Punkt Biegeversuch nach DIN EN ISO 178 und 14125

Der 3-Punkt Biegeversuch ist wie der Zugversuch ein statisches Prüfverfahren zur Ermittlung von mechanischen Kennwerten wie E-Modul, Festigkeit oder Dehnung. Im Gegensatz zum Zugversuch wird die Belastungsrichtung um  $90^\circ$  gedreht. Die auftretenden Kräfte sind eine Mischung aus Druckbeanspruchungen an der Oberseite des definierten Prüfkörpers und Zugbeanspruchungen an der Unterseite des Prüfkörpers. Da die Kräfte beim Biegeversuch besser verteilt werden, eignet dieser sich besser zur Prüfung von sehr spröden Werkstoffen. Dementsprechend werden Biegefestigkeiten und Biegebruchdehnungen im Allgemeinen bei höheren Bruchdehnungen ermittelt als beim Zugversuch. Als Ergebnis erhält man ebenfalls ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Die mechanischen Kennwerte können so einfach bestimmt und interpretiert werden. Der Versuch ist für reine Kunststoffe nach DIN EN ISO 178 und für faserverstärkte Kunststoffe nach DIN EN ISO 14125 genormt. Alle Berechnungsgrundlagen zur Bestimmung der Kennwerte können der Norm entnommen werden und sind hier nicht zusätzlich dargestellt.

### 3.1.1.3 Charpy Schlagzähigkeit nach DIN EN ISO 179

Zur Bestimmung der Zähigkeit von Kunststoffen bei schlagartiger Belastung wird in der gängigen Praxis häufig der nach DIN EN ISO 179 genormte Schlagversuch nach Charpy durchgeführt. Der Versuch kann an gekerbten (Kerbschlagversuch) und nicht gekerbten (Schlagversuche) prismatischen Prüfkörpern erfolgen. Bei dem Aufbau nach Charpy (s. Abbildung 26) wird der Prüfkörper mittig auf zwei Widerlager mit einer bestimmten Stützweite aufgelegt und mit einer Hammerfinne durchschlagen.

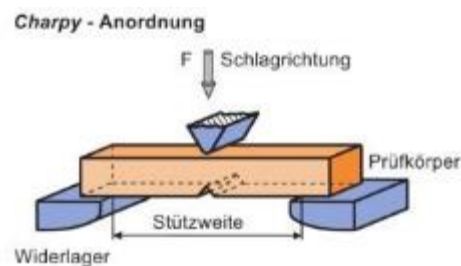


ABBILDUNG 26: AUFBAU (KERB-) SCHLAGVERSUCH NACH CHARPY (112)·(113)

Dabei wird die Differenz aus der Fallhöhe vor dem Durchschlag durch die Probe  $H$  und der Steighöhe nach dem Durchschlag durch die Probe  $h$  ermittelt (s. Abbildung 27).

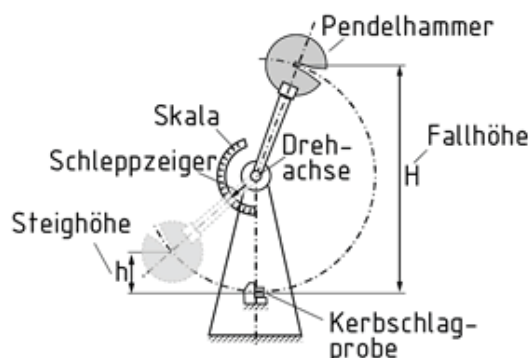


ABBILDUNG 27: SCHEMATISCHER AUFBAU EINES SCHLAGPENDELSWERKS NACH CHARPY (113)·(114)



Die benötigte Schlagarbeit  $W$  welche zur Zerstörung des Prüfkörpers benötigt wird, kann nach Formel 12 berechnet werden

$$W = W_1 - W_2 = m_p * g * (H - h) \quad \text{Formel 12}$$

Mit

- $W$  Schlagarbeit
- $W_1$  Arbeitsinhalt des Pendelhammers vor der Zerstörung des Prüfkörpers
- $W_2$  Arbeitsinhalt des Pendelhammers nach der Zerstörung des Prüfkörpers
- $g$  Erdbeschleunigung ( $9,81 \text{ m/s}^2$ )
- $H$  Fallhöhe des Pendelhammers
- $h$  Steighöhe des Pendelhammers

Die resultierende Schlagzähigkeit nach Charpy  $\alpha_{cU}$  in Abhängigkeit der gewählten Prüfkörpergeometrie berechnet sich nach Formel 13.

$$\alpha_{cU} = \frac{W}{b * h} \quad \text{Formel 13}$$

Mit

- $W$  Schlagarbeit
- $b$  Breite des Prüfkörpers
- $h$  Höhe des Prüfkörpers

#### 3.1.1.4 Interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) nach DIN EN ISO 14130

Die interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) ist eine Prüfmethode zur Bewertung der Zwischenlagenhaftung von konsolidierten Prepregs. Beim ILSS Versuch wird in einem 3-Punkt-Biegeversuch Aufbau durch eine verkürzte Stützweite ein Versagen des Werkstoffes durch interlaminare Scherung der Prepreg-Schichten erzwungen und liefert eine Aussage über die Faser/Matrix-Anbindung. Je besser die Anbindung der Matrix an die Faser ist, desto höher ist die benötigte Scherspannung bis zur Brucherzeugung. In Abhängigkeit von der Prüfkörper Breite ( $b$ ) und Dicke ( $d$ ) des Prüfkörpers und der maximalen Kraft ( $F$ ) bis zum Versagen ergibt sich nach Formel 14 der ILSS Wert (115) (116).

$$\tau_m = \frac{3}{4} \frac{F}{b * d}$$

Formel 14

### 3.1.1.5 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) nach ISO 6721-5

Bei der DMA wird der Prüfkörper mit einer bestimmten Frequenz und Amplitude (Eingangsfunktion) sinusförmig deformiert (117). Viskoelastische Materialien zeigen eine sinusförmige Schwingung mit derselben Frequenz (Ausgangssignal) jedoch zeitlich verzögert (Phasenverschiebung) (118).

Aus der Eingangs- und Ausgangsfunktion ergibt sich die Phasenverschiebung  $\Delta\omega$  und der komplexe Modul  $E^*$ . Bei rein elastischen Materialien ist  $\Delta\omega=0^\circ$ , bei rein viskosen Materialien ist  $\Delta\omega=90^\circ$ . Viskoelastische Werkstoffe stellen einen Zwischenfall dar (Abbildung 28). Wird bei der Messung einer Probe die Temperatur erhöht, nimmt auch  $\Delta\omega$  zu und das Material verhält sich viskoser (119).

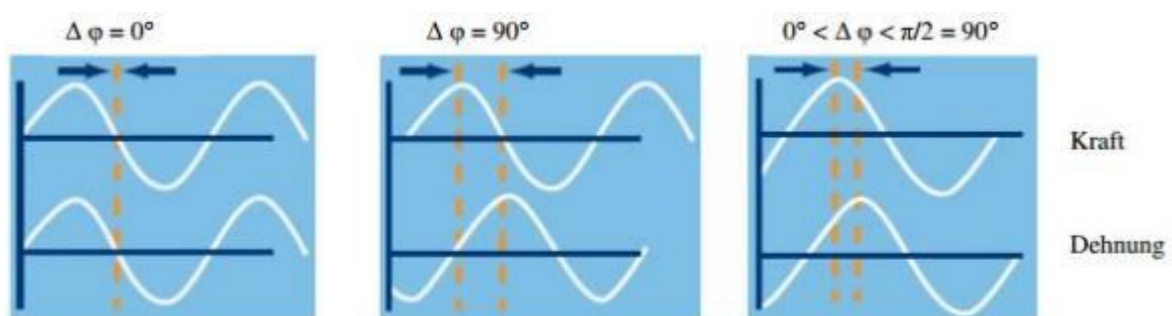


ABBILDUNG 28: PHASENVERSCHIEBUNG  $\Delta\Omega$  EINES ELASTISCHEN, EINES VISKOSEN UND EINES VISKOELASTISCHEN WERKSTOFFES IM VERGLEICH (120)

Der komplexe Modul  $E^*$  setzt sich aus einem Realteil, dem Speichermodul ( $E'$ ) und einem Imaginärteil, dem Verlustmodul ( $E''$ ) zusammen. Der Speichermodul beschreibt den Teil der mechanischen Energie, die bei einem Scher-/Dehnungsexperiment vom System gespeichert werden kann. Der Verlustmodul ist ein Maß für die vom Material dissipierte Energie (umgewandelte mechanische Energie in Wärmeenergie) (120).

### 3.1.2 Thermische Analysen

#### 3.1.2.1 DSC

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist ein thermoanalytisches Verfahren. Gemessen wird das kalorische Verhalten einer Probe gegenüber einer Referenz (zumeist ein mit Inertgas gefüllter Tiegel). Über die Differenz der aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemenge der Probe gegenüber der Referenz kann beispielsweise die Änderung von Aggregatzuständen, Phasenübergänge oder chemische Reaktionen detektiert werden. Als Ergebnis erhält man ein Thermogramm, welches einem sowohl die Richtung des Wärmestroms als auch seine relative Größe zeigt, also die Menge an aufgenommener oder abgegebener Wärme. Das Messverfahren kommt mit einer geringen Probenmenge aus und liefert in kurzer Zeit einen guten Überblick über viele wichtige charakteristische Eigenschaften und zählt somit zu den gängigsten thermoanalytischen Verfahren.

#### 3.1.2.2 Rheologie

Die Rheologie beschreibt das Deformationsverhalten von Feststoffen und das Fließverhalten von Flüssigkeiten unter Scherung. Viele Materialien zeigen unter Scherbelastungen sowohl elastische (Speichermodul  $G'$ ) und viskose (Verlustmodul  $G''$ ) Eigenschaften. Man spricht im Allgemeinen von viskoelastischen Materialien. Die Materialien können anhand ihrer scherratenabhängigen Viskositätsänderung in newtonsche Fluide (z.B. Wasser), dilatente Fluide (z.B. Stärke) und strukturviskose Fluide (z.B. Polymere) unterteilt werden. Mittels Rheometer können die elastischen und viskosen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Scherung und der Temperatur bestimmt werden (121).

In dieser Arbeit werden ausschließlich scherverdünnende, also strukturviskose Polymere untersucht. Bei strukturrheologischen Analysen gibt es zwei gängige Herangehensweisen. Dabei können Messungen unter hohen Scherraten zur Bestimmung der Strömungseigenschaften durchgeführt werden und Messungen bei geringen Scherraten bei denen die Deformationsenergie so klein ist, dass sie keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf Materialfunktionen zeigt. Bei den hier durchgeführten temperaturabhängigen Viskositätsmessungen werden daher ausschließlich Messungen mit kleiner Scherrate durchgeführt, um den Einfluss von Materialgrößen wie Molekulargewicht oder

Vernetzungsreaktion auf die rheologischen Eigenschaften exakt charakterisieren zu können (122). Alle Messungen wurden an einem Kegel-Platte-Rheometer der Fa. Anton Paar bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt. Eine detaillierte Übersicht der Messmethode ist im Kapitel 8.1 dargestellt. Anhand der aufgenommenen Speichermodule  $G'$ , Verlustmodule  $G''$ , deren Verhältnissen zu einander  $\tan \delta$  und der Viskositäten, können Rückschlüsse auf das Gleichgewicht der Diels-Alder-Reaktion gewonnen werden.

### 3.1.2.3 Dilatometrie

Das in Abbildung 29 schematisch abgebildete Dilatometer bietet eine Möglichkeit zur zeit- und orts aufgelösten Bestimmung der Volumenänderung (123). Eine Glasküvette mit bekanntem Volumen und Geometrie wird mit der zu untersuchenden Substanz befüllt und im Strahlengang eines Lasers positioniert. Laserstrahlen die auf die Probe treffen, werden an der gekrümmten Oberfläche (Meniskus) gebrochen. Es entstehen Bereiche mit hoher (Oberkante) und geringer (Unterkante) Intensität (28) (123). Die Ausbildung oder Auflösung eines Polymernetzwerkes beeinflusst die Dichte der vorgelegten Probe und somit auch die Meniskushöhe.

Ermittelt wird die Position der Ober- und Unterkante auf einer Photodiode. Als Ergebnis kann die Meniskushöhe in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt werden. Über die bekannte Geometrie der Glasküvette können so Rückschlüsse über das Volumen der Substanz geschlossen werden (123). Der Vorteil dieser Methode liegt eindeutig in der zeitlichen Auflösung. Prozesse wie die thermische Expansion bzw. Kontraktion können losgelöst von der chemischen Schwindung betrachtet werden. Fehler können auftreten, wenn die zu untersuchende Substanz in starke Wechselwirkung mit der Glasküvette tritt (123).

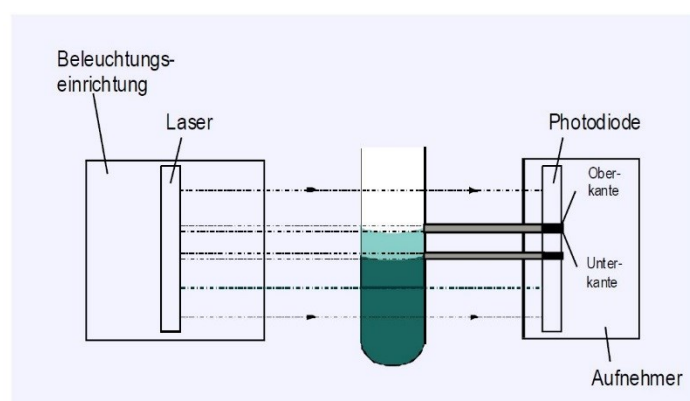


ABBILDUNG 29: SCHEMATISCHER AUFBAU EINES DILATOMETERS (123)

### 3.1.3 Spektroskopische Verfahren

#### 3.1.3.1 Infrarot Spektroskopie (IR)

Mittels Infrarotspektroskopie kann die Struktur von Molekülen wie Polymeren aufgeklärt werden. Dabei werden die Moleküle durch das IR-Licht angeregt und beginnen zu schwingen. Die sich einstellende Schwingungsfrequenz ist dabei abhängig von der angeregten Masse und der Bindungsstärke und somit charakteristisch für funktionelle Gruppen in einem Molekül. Über die Lage der reflektierten Adsorptionsbanden können so Rückschlüsse über die funktionelle Gruppen des Moleküls gezogen werden (124).

Bei der Auswertung des Infrarotspektrums einer unbekannten Substanz wird zunächst das Kohlenstoffgerüst der Verbindung angeregt. *„Dafür sind Wellenzahlen im Bereich der CH-Valenzschwingungen ( $3300 - 2800\text{ cm}^{-1}$ ), der Bereich der CH-Deformationsschwingungen ( $1540 - 650\text{ cm}^{-1}$ ) und der Bereich der Gerüstschwingungen ( $1700 - 600\text{ cm}^{-1}$ ) geeignet. Die Anregung in den genannten Wellenzahlbereichen ermöglicht die Feststellung, ob es sich um eine aromatische, olefinische, aliphatische oder gemischt aromatisch-aliphatische Verbindung handelt“* (125).

*„Gerüstschwingungen verursachen Absorptionsbanden im Wellenzahlenbereich unterhalb  $1700\text{ cm}^{-1}$  und sind charakteristisch für das Molekül und werden häufig als „Fingerprint“ bezeichnet. Nach der Zuordnung des Gerüsttyps ermittelt man mit Hilfe der charakteristischen Frequenzen die funktionellen Gruppen der Verbindung mit Hilfe von Literaturdaten“* (125).

#### 3.1.3.2 Raman Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie liefert ähnlich der IR-Spektroskopie Informationen über Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen, unterscheiden sich aber in der Anregung der Probe (126).

Der Raman-Effekt entsteht durch Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und der Elektronenhülle der Moleküle. Anders als bei der IR-Spektroskopie besteht keine Abhängigkeit zur Wellenzahl der Ausgangsstrahlung. Zur Anregung wird ein monochromatischer Laser auf die Probe gerichtet. Der größte Teil des Laserlichtes durchstrahlt die Probe oder von der Substanz in alle Raumrichtungen gestreut. Der Rest (ca.  $10^{-6}\%$ ) wird unelastisch gestreut und

als Raman-Strahlung bezeichnet. Verantwortlich dafür ist die Deformierbarkeit der Elektronenhülle (Polarisierbarkeit) des Moleküls während des Schwingungsvorgangs. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie können durch die Raman-Spektroskopie vor allem Moleküle mit leicht deformierbarer Elektronenhülle (z.B. C=C) analysiert werden (126).

### 3.1.4 Sonstige

#### 3.1.4.1 Raster Elektronen Mikroskopie (REM)

Im Gegensatz zur Lichtmikroskopie wird bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) ein Elektronenstrahl anstelle eines Lichtstrahls zur Bilderzeugung verwendet. Da die Wellenlänge des Elektronenstrahls kleiner als die Wellenlänge des Lichts ist, können im REM deutlich höhere Auflösungen erzielt werden und somit Strukturen im einstelligen Nanometerbereich sichtbar gemacht werden (127) (128). Als Strahlungsquelle wird eine Glühkathode zur Erzeugung des Primärelektronenstrahls eingesetzt. Die durch ein elektromagnetisches Linsensystem fokussierten Elektronen werden in einem elektronischem Feld von bis zu 1000 kV im Hochvakuum ( $< 10^{-2}$  Pa) beschleunigt und auf die zu untersuchende Probe geschossen. Treffen die Elektronen auf die Oberfläche der Probe werden sie abgebremst und setzen Sekundärelektronen aus den Atomen der Probe frei und durch einen Sekundärelektronendetektor detektiert. Um ein vollständiges Bild zu erhalten wird der relevante Probenausschnitt Punkt für Punkt gerastert. Durch die unterschiedliche Intensität der emittierten Sekundärelektronen wird ein kontrastreiches hell-dunkel Bild der Probe elektronisch zusammengesetzt. Nicht elektrisch leitende Substrate wie z.B. Kunststoffe werden im Vorfeld mit einer wenige Atomlagen dicke Schicht aus Gold bedampft („Sputtern“), um Artefakte durch eine elektrostatische Aufladung zu vermeiden (129).

#### 3.1.4.2 Gel-Permeations-Chromatographie

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ist eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts von Polymeren. Das Polymer wird zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und anschließend durch eine mit porösen Gelpartikeln versetzte Säule geleitet. Das Messprinzip beruht auf der Fraktionierung von Polymeren mit unterschiedlichem Molekulargewicht durch das poröse Gel. Kleine Polymerketten mit einem geringen

Molekulargewicht können in die Poren eindringen und nur durch Diffusion wieder verlassen (130). Große Polymerketten mit einem hohen Molekulargewicht dringen nicht in die Poren ein und verlassen die Säule ohne Wechselwirkung mit dem Gel durch die Kanäle zwischen den Gelpartikeln deutlich schneller. Zur Kalibrierung wird meist Polystyrol mit einer engen Molekulargewichtsverteilung eingesetzt. Die Bestimmung der Molmassen der einzelnen Fraktionen erfolgt durch Vergleich der Elutionszeiten mit der Kalibriersubstanzen. Die Detektion der Polymerfraktion erfolgt mittels Brechungsindex.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Basis für die Entwicklung eines neuartigen thermisch reversiblen Polymernetzwerkes, welches kovalent miteinander verknüpft ist, stellt die im Kapitel 2.2.2.1 beschriebene Diels-Alder Reaktion dar. An das System wurden spezielle Anforderungen gestellt. So soll die Diels-Alder Reaktion in einem Temperaturbereich zwischen ca. 120 °C und 200 °C vollständig ablaufen. Die Glasübergangstemperatur soll über 100 °C liegen, um industrielle Anforderungen zu erfüllen. Die mechanischen Eigenschaften sollen dabei vergleichbar mit den häufig in Faserverbunden eingesetzte duroplastischen Matrixsystemen wie z.B. Epoxidharzen sein. Um eine möglichst einfach ablaufende Synthese zu gewährleisten, sollte das Polymer mittels radikalischer Polymerisation hergestellt werden können.

Anhand dieser Randbedingungen wurde ein Polymer auf Methylmethacrylat-Basis ausgewählt. Zum einen können Acrylate leicht mittels radikalischer Polymerisation hergestellt werden. Zum anderen handelt es sich um amorphe Polymere. Es bilden sich keine teilkristallinen Bereiche, welche einen Einfluss auf das kovalente Netzwerk ausüben könnten, sodass die untersuchten Effekte nicht überlagert werden sondern direkt auf die Diels-Alder Verknüpfungen rückführbar sind.

### 4.1 Entwicklung eines neuartigen thermisch reversiblen kovalenten Polymernetzwerkes

Laut Fetters (131) wurde für PMMA ein kritisches Molekulargewicht von  $M_c = 29.500 \text{ g/mol}$  angegeben. Dieses Molekulargewicht wurde als Zielmolekulargewicht definiert, da es durch die Verschlaufungen der Polymerketten zu sprunghaft besseren mechanischen Eigenschaften führt. Ein höheres Molekulargewicht erscheint nach der in Kapitel 2.3.2 dargestellten Theorie zur Gelbildung von Polymernetzwerken zunächst nicht sinnvoll, da die inverse Gelpunkt-Temperatur und somit auch die Viskosität in der Schmelze deutlich erhöht werden. Anhand dieser Ausgangslage wurde für den Start der Arbeiten eine Formulierung mit den in Tabelle 5 gezeigten Parametern geplant.



TABELLE 5: AUSGEWÄHLTE MATRIXPARAMETER ZUR HERSTELLUNG EINES THERMISCH REVERSIBLEN POLYMERNETZWERKS

Geplante Matrix-Parameter	M <sub>n</sub> [g/mol]	Dienophil-Anteil [mol%]	SZM [gew.%]
	30 000	10	10

Die Polymerisation der Monomere mit dem Diels-Alder aktiven Dien und die spätere Formulierung sind im experimentellen Teil in Kapitel 8.2.1 im Detail beschrieben. Die eingesetzten Acrylate sind in Tabelle 6 dargestellt, das entstehende Co-Polymer in Abbildung 30.

TABELLE 6: ÜBERSICHT DER EINGESETZTEN ACRYLATEN UND IHRER FUNKTION IM POLYMER

Eingesetztes Monomer	Anteil [mol%]	Funktion innerhalb der Polymerkette
Methylmethacrylat	60	Hauptbestandteil der Polymerkette
Butylmethacrylat	25	Steuerung des Tg's
Methacrylsäure	5	Haftvermittler
Furfurylmethacrylat	10	Vernetzungspunkt

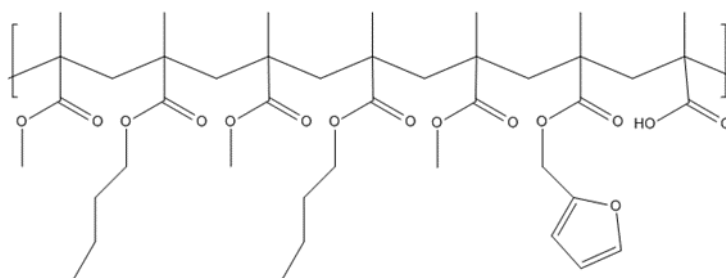


ABBILDUNG 30: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES CO-POLYMERS AUS DEN EINGESETZTEN ACRYLATEN

Die tatsächliche Molekulargewichtsverteilung der nicht vernetzten Polymerkette wurden mittels GPC Analyse bestimmt. Wie der Tabelle 7 entnommen werden kann, stimmt das tatsächliche Molekulargewicht von 29.600 g/mol sehr gut mit dem geplanten Molekulargewicht von 30.000 g/mol überein. Das Massenmittel  $M_w$  der Verteilung liegt bei 74.000 g/mol. Der Polydispersitätsindex (PDI) ergibt sich aus dem Quotienten von  $M_w$  und  $M_n$  und liegt bei für radikalischen Polymerisaten typischen 2,5.

TABELLE 7: ERGEBNISSE AUS DER GPC ANALYSE

Ermittelte Matrixparameter	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI
	29.600	74.000	2.5

Als Schlagzähmodifizier (SZM) wurde ebenfalls ein Acrylat basiertes Produkt der Evonik Industries AG vom Typ PLEX verwendet, um eine möglichst gute Verträglichkeit zum vorgestellten Polymersystem sicherzustellen.

Als Dienophil wurde das in Abbildung 31 gezeigte Meta-xylylen-bis-maleinimid (MXBI) der Evonik Industries AG eingesetzt. Es handelt sich wie im Vorfeld beschrieben um ein difunktionelles Dienophil.

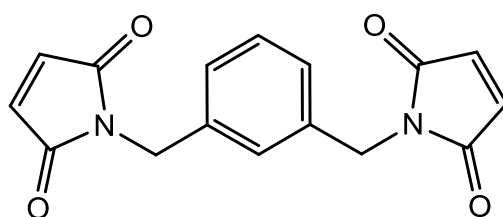


ABBILDUNG 31: STRUKTUR DES EINGESETZTEN DIENOPHILS MXBI

Die Diels-Alder-Reaktion zwischen dem im Polymerbackbone eingesetzten Furfurylmethacrylat mit dem MXBI ist in Abbildung 32 dargestellt.

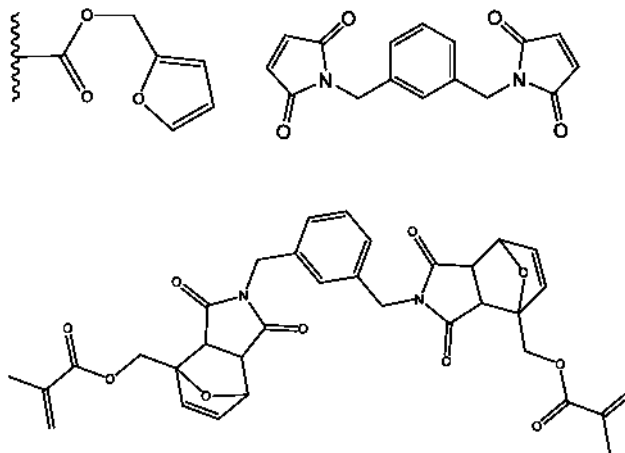


ABBILDUNG 32: REAKTION DER DIELS-ALDER FUNKTIONALITÄTEN

Das Gleichgewicht der DA-Reaktion wurde im Vorfeld an der Australien National University durch Prof. Michelle Coote für ein Modellsystem aus FuMA und MXBI berechnet und ist hier folgend dargestellt (13).

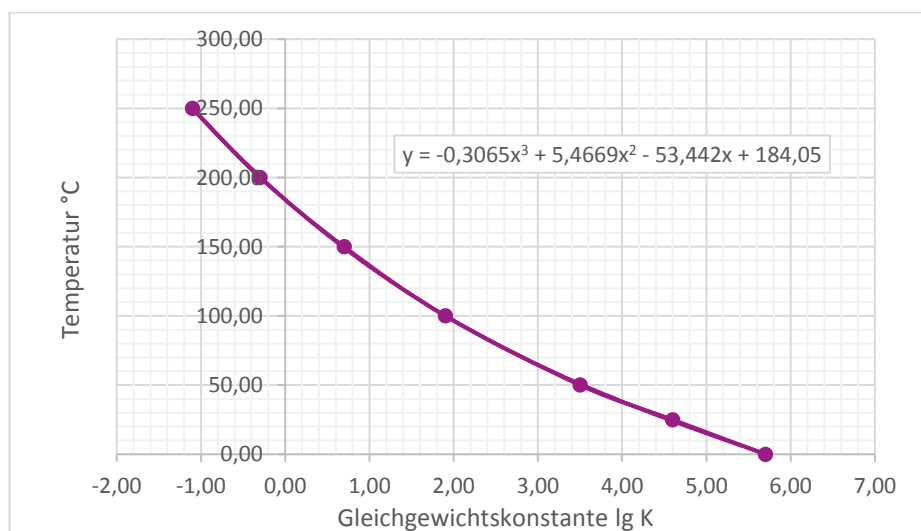


DIAGRAMM 4: BERECHNETE GLEICHGEWICHTSKONSTANTE DER DA-REAKTION ZWISCHEN FUMA UND MXBI IN ABHÄNGIGKEIT DER TEMPERATUR

Daraus ergibt sich nach anschließender Anpassung der Kurven für die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur die nachfolgend nach T aufgelöste Gleichung.

$$T = -0,3065 \lg K^3 + 5,4669 \lg K^2 - 53,442 \lg K + 184,05 \quad \text{Formel 15}$$

Damit ist auch der Umsatz bei der Reaktion mit der Temperatur verknüpft:

$$K = \frac{u}{(1-u)^2} \quad \text{Formel 16}$$

Damit ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten und dem Umsatz.

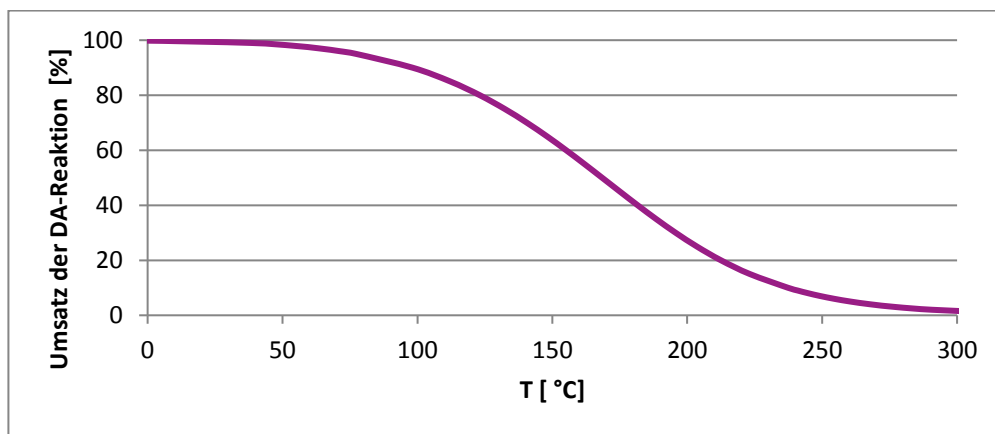


DIAGRAMM 5: THEORETISCHER UMSATZ DER DA-REAKTION ZWISCHEN FUMA UND MXBI IN ABHÄNGIGKEIT DER TEMPERATUR

Wie Diagramm 5 zeigt findet die Gleichgewichtsreaktion vorwiegend in einem Temperaturbereich von 80 °C und 220 °C statt. Das berechnete Temperaturfenster der Ringöffnungsreaktion zwischen MXBI und Furfurylmethacrylat passt folglich gut in das definierte Temperaturfenster von 120 °C bis 200 °C.

## 4.2 Charakterisierung der mechanischen und thermischen Eigenschaften

Da es sich um eine vollständige neue Form eines Polymers handelt sollte auf Basis der oben beschriebenen Formulierung die thermischen und mechanischen Eigenschaften analysiert werden. Bei den Untersuchungen stellt vor allem der Einfluss des reversiblen Netzwerks eine Unbekannte dar. Der wichtigste Parameter ist folglich der Gelpunkt, da er den Übergang von einem thermoplastischen Zustand in ein vollständiges Netzwerk beschreibt und somit die mechanischen wie thermischen Eigenschaften signifikant beeinflusst.

### 4.2.1 Charakterisierung der thermischen Eigenschaften

#### 4.2.1.1 Thermische Eigenschaften der Diels-Alder-Komponenten

Aus der Literatur (132) ist bekannt, dass Bismaleinimide wie das MXBI als Dienophil der DA-Reaktion bei erhöhten Temperaturen allgemein zur Oxidation mit Luftsauerstoff oder sogar zur Homopolymerisation neigen. Die Reversibilität der DA-Reaktion geht durch beide möglichen Nebenreaktionen verloren. Es wurde zunächst das reine MXBI mittels DSC analysiert. Abbildung 33 zeigt eine DSC Kurve mit zwei Heiz- und einem Kühlzyklus im Temperaturbereich von -30 °C bis 300 °C.

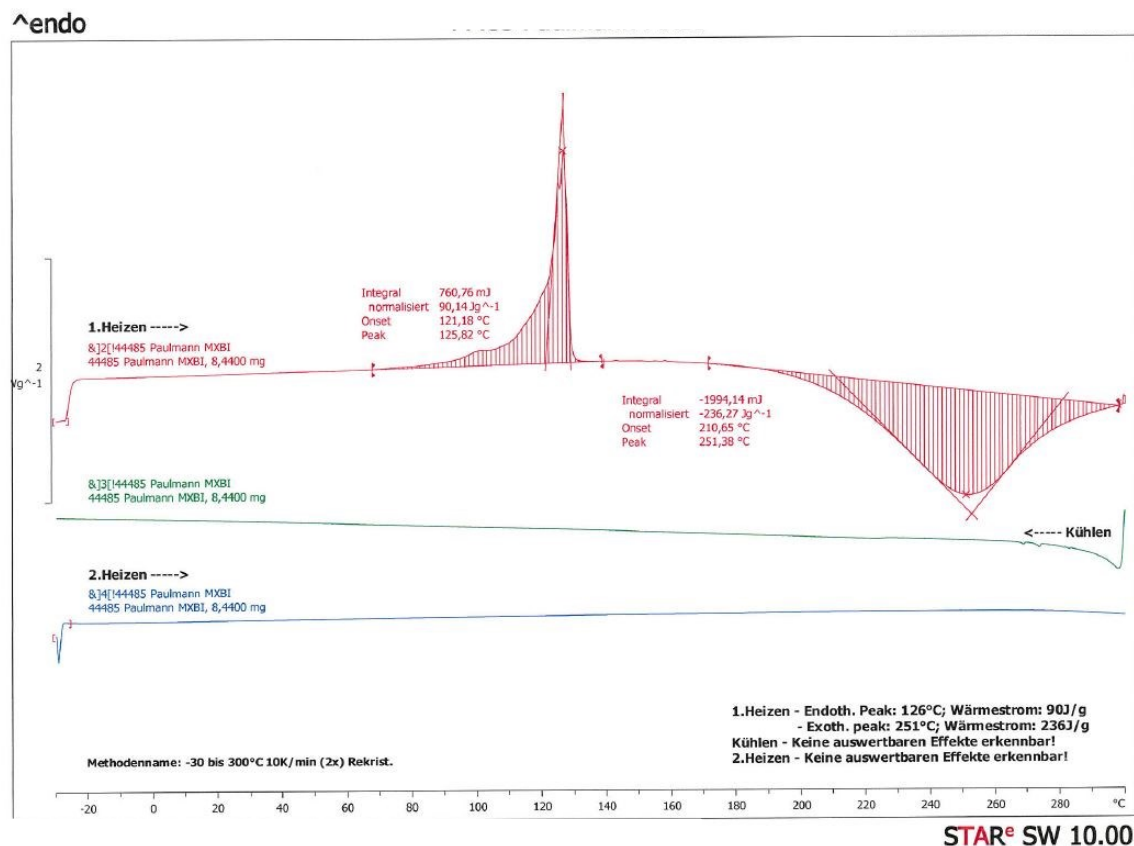


ABBILDUNG 33: ERGEBNISSE AUS DER DSC ANALYSE VON MXBI

Im ersten Heizzyklus ist ein endothermer Peak bei 126 °C mit einem Wärmefluss von 90 J/g erkennbar. Der  $T_{\text{Onset}}$  liegt bei ca. 90 °C und  $T_{\text{Offset}}$  bei ca. 140 °C. Im Sicherheitsdatenblatt ist für MXBI ein Schmelzpunkt von 127 °C bis 133 °C angegeben (133). Der beobachtete Vorgang ist der Übergang vom Feststoff zur Schmelze.

Ab ca. 180 °C beginnt ein exothermer Wärmefluss mit einem Peak bei 251 °C und einem Wärmefluss von 236 J/g. Da es sich bei der untersuchten Substanz um reines MXBI handelt, steht kein Reaktionspartner zur Verfügung. Die Exothermie wird durch die Reaktion zwischen zwei (oder mehreren) MXBI Molekülen hervorgerufen (Homopolymerisation). Ein Oxidationsprodukt kann ausgeschlossen werden, da die DSC Analyse unter Inertgas durchgeführt wurde.

In der anschließenden Kühlung und erneuten Erwärmung auf 300 °C kann weder ein endothermer noch ein exothermer Wärmefluss ermittelt werden. Dies deutet darauf hin, dass erstens die Nebenreaktion des MXBI vollständig abgelaufen ist und zweitens die DA-Reaktion nicht mehr stattfindet.

Die Temperaturstabilität des Dienophils stellt eine Einschränkung in der Nutzung des chemischen Gleichgewichts dar. In der Literatur (vgl. Kapitel 2.3) wurde beschrieben, dass die mechanischen Eigenschaften von nachträglich vernetzten linearen Polymeren mit steigendem Ausgangsmolekulargewicht  $M_n$  deutlich zu nehmen. Für das thermisch reversibel vernetzte Polymer wird ein ähnliches Verhalten angenommen. Nach Flory und Stockmeyer führen hohe Molekulargewichte hingegen zu einer schnelleren Gelbildung. In Relation zu dem beschriebenen Gleichgewicht heißt das, dass der Übergang vom vernetzten Zustand in den nicht vernetzten Zustand bei höheren Temperaturen stattfindet.

Die Einschränkung in der Temperatur durch das MXBI ab 200 °C schränkt somit auch die mögliche Erhöhung des Molekulargewichts des Ausgangspolymers ein, da bei der Herstellung von faserverstärkten Bauteilen aus Prepregs Grenzflächen unter Druck und Temperatur durch einen ausreichenden Matrixfluss geschlossen werden müssen. Die Geltemperatur sollte daher möglichst unterhalb von 200 °C liegen.

Um zusätzlich die Zeitabhängigkeit der Nebenreaktion zu ermitteln, wurde eine isotherme DSC des MXBI bei 200 °C aufgenommen (s. Abbildung 34). Die Reaktion startet schon während der Aufheizphase auf 200 °C. Nach ca. 5 Minuten ist der Peak der exothermen Reaktion erkennbar. Nach 60 Minuten ist die Reaktion vollständig abgelaufen. Bei einer kurzen Temperaturbeanspruchung von 200 °C ist von einer beginnenden Reaktion des MXBI auszugehen, sofern keine Stabilisatoren eingesetzt werden.

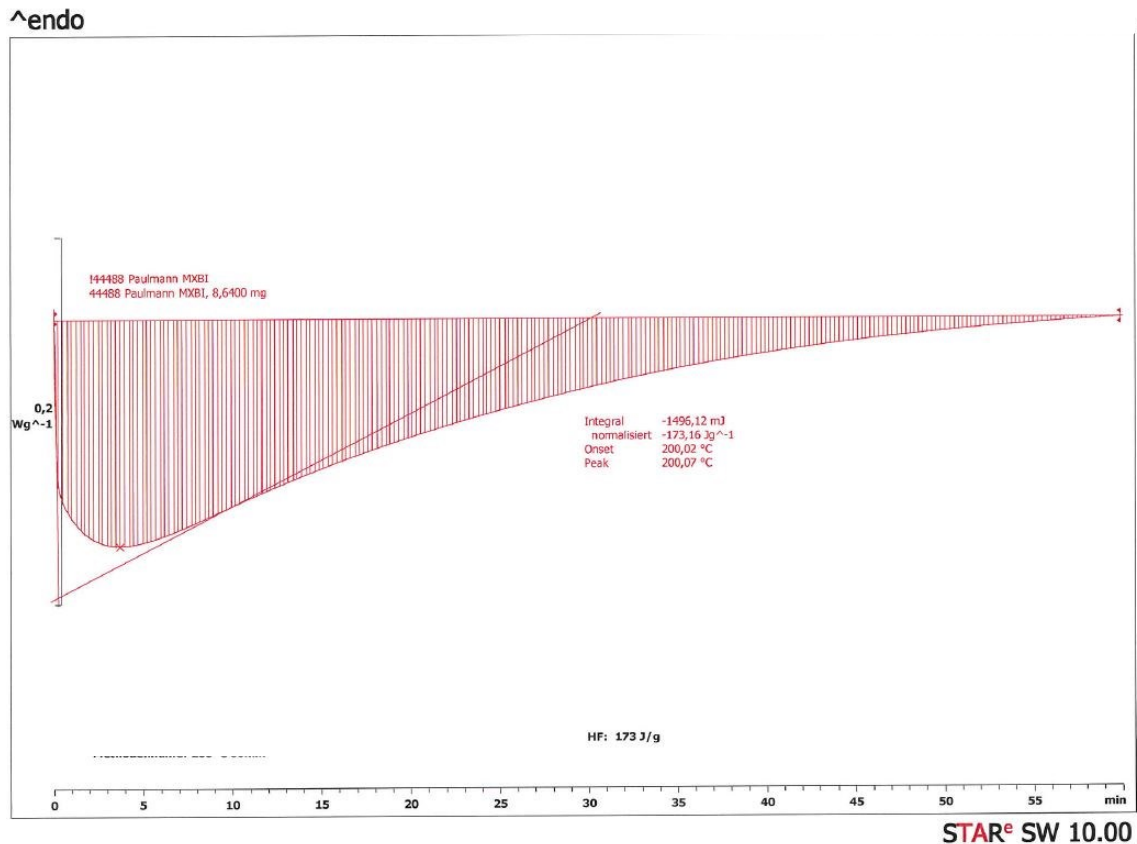


ABBILDUNG 34: ERGEBNISSE DER ISOTHERMEN DSC BEI 200 °C UND 60 MINUTEN FÜR REINES MXBI

*Fazit: Anhand der DSC Analyse des MXBI konnte eine unerwünschte Nebenreaktion beginnend bei 180 °C festgestellt werden. In der isothermen DSC bei 200 °C ist ein Reaktionspeak bei ca. 4 Minuten feststellbar. Nach 100 Minuten ist die Reaktion vollständig abgelaufen und das MXBI steht für die Diels-Alder-Reaktion nicht mehr zur Verfügung. Nach der Flory-Stockmeyer Gleichung (vgl. Kapitel 2.3.1) sind kleine Molekulargewicht der Polymerkette empfehlenswert, um das Material bei geringer Temperatur von dem festen in den schmelzförmigen Zustand zu überführen. Grundsätzlich gilt, dass die einsetzende Nebenreaktion entweder eine Limitierung für das Molekulargewicht oder für die verfügbare Menge an Diels-Alder aktiven MXBI darstellt. Die inverse Geltemperatur sollte folglich unterhalb von 200 °C liegen, damit eine Umformung erfolgen kann, ohne dass die Nebenreaktion abläuft.*



#### 4.2.1.2 Thermische Eigenschaften des Diels-Alder funktionalisierten Polymers

Der Beweis, ob die Diels-Alder Reaktion auch nach dem radikalischen Einbau des Furfurylmethacrylats in ein PMMA-Copolymer abläuft, soll in einem ersten Schritt noch erbracht werden.

Eine gute Indikation liefert das Verhältnis von Speichermodul zum Verlustmodul in einer rheologischen Untersuchung. Ist der Speichermodul ( $G'$ ) größer als der Verlustmodul ( $G''$ ) reagiert das Material auf mechanische Spannungen vorwiegend elastisch bzw. viskoelastisch. Umgekehrt wenn  $G''$  größer ist als  $G'$  zeigt das Material ein viskoses Verhalten. Der Schnittpunkt stellt bei vernetzenden Systemen den Gelpunkt und bei amorphen Thermoplasten die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) dar. Diagramm 6 zeigt den Verlauf von  $G'$ ,  $G''$  und der Viskosität für die beschriebene Formulierung in einem Bereich zwischen 80 °C und 190 °C. Der einsetzende signifikante Abfall der Viskositätskurve bei ca. 105 °C ist ein Indikator für die Glasübergangstemperatur  $T_g$ .

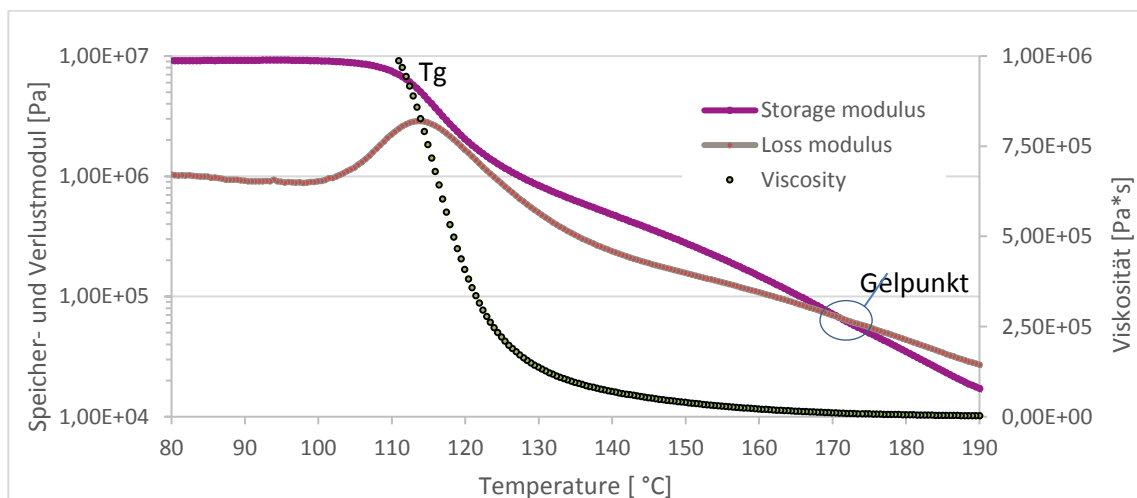


DIAGRAMM 6: ERGEBNISSE AUS DEM KEGEL-PLATTE RHEOMETER BEI KONSTANTER SCHERRATE IM TEMPERATURBEREICH VON 80 °C BIS 190 °C

Dies deckt sich mit der DSC Analyse aus Abbildung 35 die die  $T_g$  bei 100 °C anzeigt. Bei nicht vernetzten PMMA Systemen folgt kurz nach dem Abfall der Viskosität ein Schnittpunkt vom Speicher- und Verlustmodul.

Auch bei dem reversiblen System nähern sich die Kurven zunächst an. Kurz vor dem Schnittpunkt entfernen sich die Kurven allerdings wieder voneinander und der  $\tan \delta$ , welcher das Verhältnis von Speicher- zu Verlustmodul beschreibt, wird kleiner. Erst bei einer Temperatur von 170 °C ist  $G'$  kleiner  $G''$ . Wie die DSC Messung und die Viskositätskurve zeigen, liegt die  $T_g$  bei 100 °C - 105 °C. Auch der Vergleich von Speicher- und Verlustmodul eines identischen Polymers allerdings ohne DA Funktionalität bestätigt die Hypothese (Diagramm 7). Hier ist zu erkennen, dass ohne die DA Funktionalitäten der Schnittpunkt bereits bei ca. 110 °C erfolgt. Der Schnittpunkt bei 170 °C kann folglich nicht die Glasübergangstemperatur sein und wird dementsprechend als Übergang vom festen in den schmelzeförmigen Zustand und somit als Gelpunkt interpretiert.

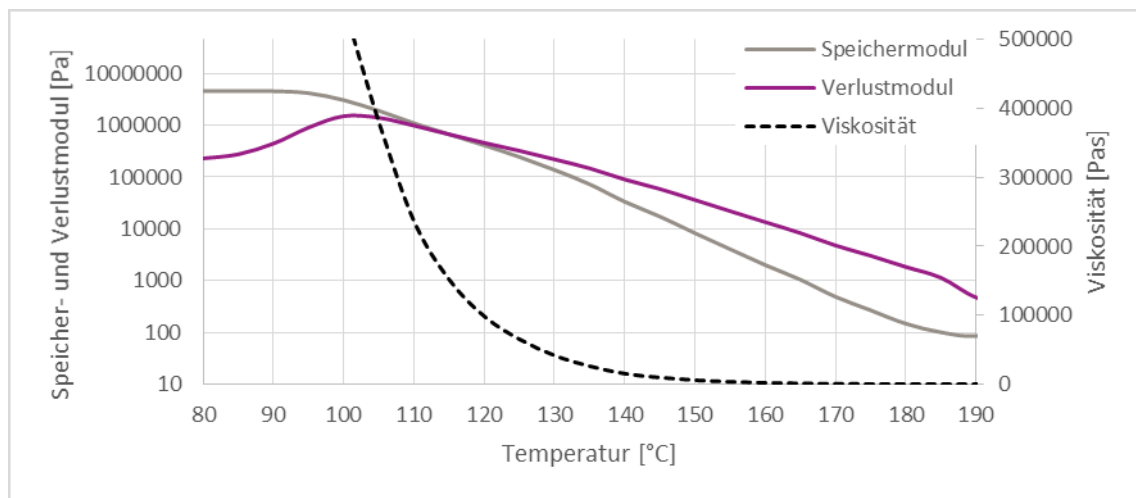


DIAGRAMM 7: VERLAUF VON SPEICHER-UND VERLUSTMODUL UND DER VISKOSITÄT IN EINER RHEOLOGISCHEN MESSUNG FÜR EIN NICHT VERNETZTES SYSTEM

Die Verschiebung des Schnittpunktes von 100 °C ( $T_g$ ) auf 170 °C ist auf die Ausbildung eines thermisch reversiblen Netzwerkes zurückzuführen.

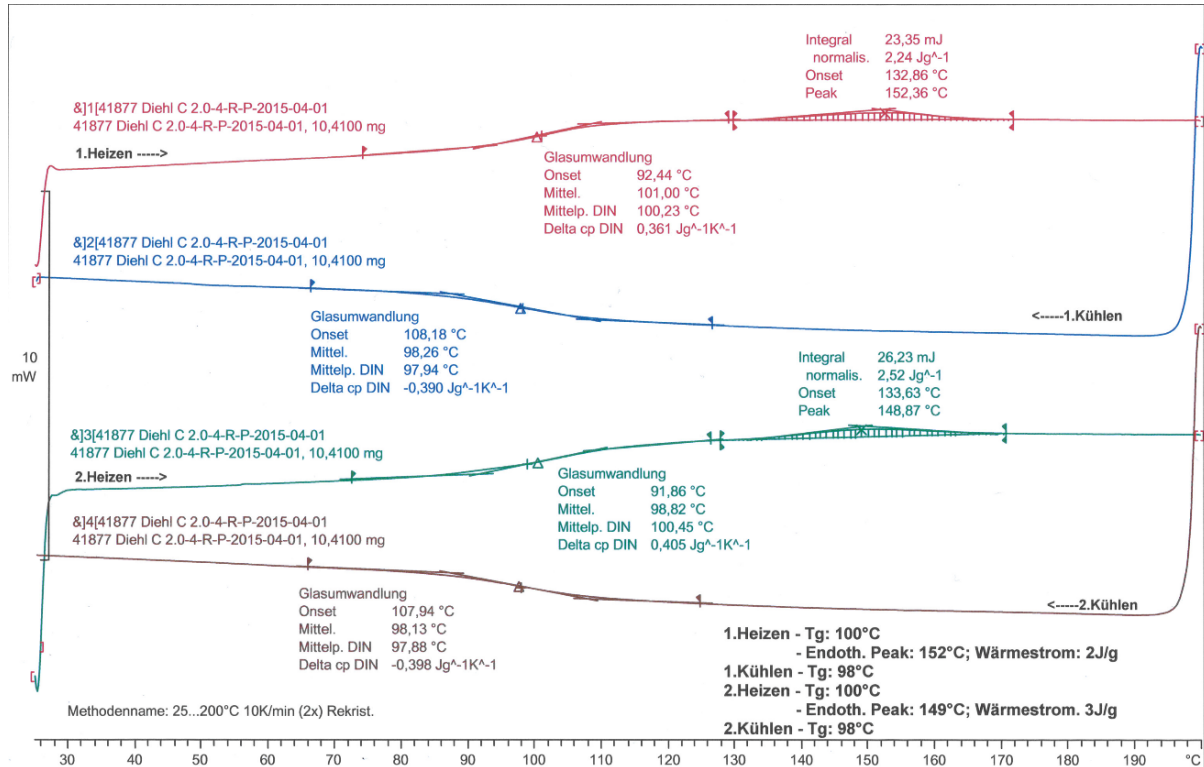


ABBILDUNG 35: DSC ERGEBNISSE FÜR DAS THERMISCH REVERSIBLE POLYMERNETZWERK MIT EINEM AUSANGSMOLEKULARGEWICHT VON 30.000 G/MOL UND EINEM DIEN ANTEIL VON 10%

Auch die beiden endothermen Peaks während der Aufheizung sind ein Indikator für die Öffnung der DA-Paarungen. Wie in der Literatur angegeben, ist die Wärmetönung der DA Reaktion nur sehr gering. Bei dem niedrigen Dienophil-Anteil von 10% kann mittels DSC ein Peak von ca. 2-3 J/g zwischen 134 °C und 171 °C gemessen werden. Der Temperaturbereich entspricht dem im Modellsystem berechneten Bereich mit der stärksten Gleichgewichtsverschiebung (vgl. Diagramm 5, Kapitel 4.1). Davor und danach verschiebt sich das Gleichgewicht deutlich weniger. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sowohl vor dem  $T_{\text{Onset}}$  als auch nach dem  $T_{\text{Offset}}$  noch DA-Paarungen geöffnet werden, auch wenn diese nicht durch einen endothermen Wärmeffluss in der DSC dargestellt werden können. Die Wiederholbarkeit der Reversibilität zeigt sich durch den nahezu identischen endothermen Peak während des zweiten Heizzyklus. Der Wärmeffluss weicht lediglich um 0,3 J/g ab, was auf die Genauigkeit der Messeinrichtung zurückzuführen ist. Auch die Glasübergangstemperatur bleibt identisch, was auf keine Veränderung des Netzwerkes hinweist.

TABELLE 8: ERGEBNISSE AUS DER DSC ANALYSE

DSC Analyse	T <sub>g</sub> [ °C]	T <sub>onset</sub> [ °C]	T <sub>offset</sub> [ °C]	heating flow [J/g]
	100	134	171	3

*Fazit: Es konnte gezeigt werden, dass die wichtigsten thermischen Kenngrößen den im Vorfeld definierten Anforderungen entsprechen. Anhand der DSC Kurven und der rheologischen Untersuchungen konnte übereinstimmend eine Glasübergangstemperatur von ca. 100 °C- 110 °C ermittelt werden. Auch die Öffnung während der Erwärmung und die anschließende Schließung der Diels-Alder-Reaktion konnte so festgestellt und die Reversibilität nachgewiesen werden. Die inverse Geltemperatur von 170 °C liegt ebenso wie das Temperaturfenster der Diels-Alder-Reaktion von ca. 100 °C bis 200 °C im vorher festgelegten Bereich.*

#### 4.2.2 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften

Neben den thermischen Eigenschaften sind vor allem die mechanischen Eigenschaften eines mittels DA-Paaren vernetzten Polymers unbekannt. Für irreversible Netzwerke ist bekannt, dass neben Eigenschaften wie dem E-Modul, Festigkeit oder Dehnung vor allem die Wärmeformbeständigkeit positiv beeinflusst werden. Um einen ersten Überblick über die mechanische Performance zu erhalten, wurden sowohl ein Zugversuch und ein Biegeversuch an fünf Normprüfkörpern durchgeführt. In Abbildung 36 sind beispielhaft die geprüften Biegeprüfkörper dargestellt.



ABBILDUNG 36: BIEGEPRÜFKÖRPER AUS DEM BIEGEVERSUCH

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt. Zum Vergleich ist das chemisch ähnliche, nicht Diels-Alder funktionalisierte Plexiglas 8N (134) der Evonik Industries AG mit angegeben.

TABELLE 9: MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN DES NICHTVERSTÄRKTEN THERMISCH REVERSIBLEN POLYMERS IM VERGLEICH MIT KOMMERZIELL ERHÄLTlichem PMMA

Kennwert	Thermisch reversibles Polymer	Plexiglas 8N (134) (135)
Zugmodul [MPa]	$2950 \pm 50$	3300
Zugfestigkeit [MPa]	$13.2 \pm 0.7$	77
Zugdehnung [%]	$0.4 \pm 0.1$	5,5
Charpy Schlagzähigkeit [kJ/m <sup>2</sup> ]	$5,6 \pm 0.7$	20
Glasübergangstemperatur [°]	100	117
Biegefestigkeit [MPa]	$29.8 \pm 6.7$	115
Schlagzähigkeit [kJ/m <sup>2</sup> ]	$2,0 \pm 0,3$	1,6
Molekulargewicht [g/mol]	29.600	80.000
Vernetzeranteil [mol%]	10	0

Im Vergleich mit Literaturwerten für das kommerziell erhältliche PMMA Plexiglas 8N (134) (135) (136) liegen alle für das DA-Polymer ermittelten Kennwerte deutlich unterhalb der Referenz. Vor allem die mechanischen Eigenschaften weichen deutlich nach unten ab. Um ein maximales Leichtbaupotential im Faserverbund zu erreichen, sollten die mechanischen Eigenschaften des reinen Polymers möglichst hoch sein, da so die Möglichkeit besteht, Spezifikationen für eine spätere Anwendung mit möglichst dünnen Faserverbunden zu erfüllen. Im weiteren Verlauf der Arbeit, sollen daher die mechanischen Eigenschaften der neuentwickelten Matrix verbessert werden.

Als Grund dafür für die geringeren mechanischen Eigenschaften ist das geringe Ausgangsmolekulargewicht der DA funktionalisierten Polymerketten zu nennen. Nach der Theorie von Flory (vgl. Kapitel 2.3.3) führt ein geringes Ausgangsmolekulargewicht von Polymeren welche nachträglich vernetzt werden zu einem großen Anteil an nicht in das Netzwerk eingebundenen freien Kettenenden.

Die so erzeugten Fehlstellen vermindern die mechanischen Eigenschaften des Polymernetzwerks. Beim Plexiglas 8N handelt es sich im Gegensatz zu dem hier analysierten Polymer, um einen gezielt mit Additiven verbesserten technischen Kunststoff. Ein erster Ansatz in dieser Arbeit ist die Optimierung der Matrix mit Additiven wie Schlagzähmodifiern.

In Kapitel 2.4.1 wurden bereits die theoretischen Grundlagen zur Erzeugung faserverstärkter Kunststoffbauteile erläutert. Um einen Synergieeffekt zwischen Kunststoffmatrix und Fasermaterial zu erzeugen müssen die eingesetzten Materialien chemisch Affin und von ihrer mechanischen Performance aufeinander abgestimmt sein. Bei der Betrachtung der mechanischen Eigenschaften ist die Dehnung der Kunststoffmatrix und des Fasermaterials der wichtigste Parameter. In der Literatur wird beschrieben, dass die Dehnung der Kunststoffmatrix höher sein muss als die der Faser, um einen funktionierenden Materialverbund zu erhalten, da sonst ein Versagen der Polymermatrix stattfindet, bevor das Fasermaterial bricht (vgl. Kapitel 2.4.1) (93).

*Fazit: Wie beschrieben verhält sich das hergestellte Polymer zu spröde. Die Matrix bricht, bevor ein Bruch unter Belastungen von gängigen Glasfasern und von den deutlich steiferen Kohlenstofffasern erfolgt (vgl. Kapitel 2.4.2). Das vorliegende System ist ohne weitere Optimierungen nicht für den Einsatz im Materialverbund geeignet. Im Folgenden soll zunächst die Duktilität des Materials durch eine gezielte Additivierung und anschließend sowohl durch höhere Molekulargewichte als auch bimodale Molekulargewichtsverteilungen verbessert werden.*

## 4.3 Optimierung des entwickelten Polymers

### 4.3.1 Additivierung

Die einfachste und gängigste Methode die Bruchdehnung von Kunststoffen zu erhöhen und somit ein duktileres Materialverhalten zu erzeugen, ist die Additivierung mit Schlagzähmodifiern (SZM). SZM adsorbieren auf Grund ihrer hohen elastischen Verformungsfähigkeit die Energie einer Bruchfortsetzung und erhöhen so bei richtiger Dosierung neben der Dehnung auch die Festigkeit des Materials bei statischer Belastung (137). Daher sollten in einem ersten Schritt die mechanischen Eigenschaften zunächst über eine gezielte Additivierung der Formulierung mit SZM durchgeführt werden

#### 4.3.1.1 Additivierung mit Schlagzähmodifizier

Da die Ausgangsformulierung bereits gewichtsbezogen mit 10% SZM additiviert war, aber das Material trotzdem eine zu geringe Dehnung beim Bruch aufweist, wurde der Anteil SZM um jeweils 2,5% bis zu einem Anteil von 20% erhöht. In Abbildung 37 sind die gefrästen Prüfkörper der Reihe SZM-1 beispielhaft dargestellt. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse aus dem 3-Punkt Biegeversuch in Abhängigkeit zum SZM Anteil.



ABBILDUNG 37: BIEGEPRÜFKÖRPER FÜR DEN BIEGEVERSUCH

TABELLE 10: EINFLUSS VON UNTERSCHIEDLICHEN ANTEILEN SZM AUF DIE BIEGEEIGENSCHAFTEN DES THERMISCH REVERSIBLEN POLYMERNETZWERKS

Bezeichnung	Anteil SZM auf Feststoff Polymer	Ergebnisse aus dem Biegeversuch		
		E mod [MPa]	$\sigma_{\max}$ [MPa]	$\varepsilon_{\max}$ [%]
SZM-1	10.0%	$2839 \pm 17$	$29.8 \pm 6.7$	$0.9 \pm 0.2$
SZM-2	12.5%	$2830 \pm 37$	$33.2 \pm 10.9$	$1.0 \pm 0.4$
SZM-3	15.0%	$2738 \pm 75$	$66.1 \pm 12.8$	$2.5 \pm 0.6$
SZM-4	17.5%	$2629 \pm 50$	$76.1 \pm 3.3$	$3.3 \pm 0.4$
SZM-5	20.0%	$2524 \pm 27$	$69.5 \pm 3.4$	$3.0 \pm 0.3$

Erwartungsgemäß nehmen die Festigkeit und die Dehnung mit steigendem Anteil SZM zu. Beim optimalen Gehalt an SZM von 17,5 % konnte eine Verdreifachung der Biegefestigkeit und Biegedehnung beobachtet werden. Der Biegemodul sinkt hingegen von 2800 MPa auf 2600 MPa. Die Ergebnisse aus dem Zugversuch (Tabelle 11) zeigen einen ähnlichen Verlauf. Die beste Zugfestigkeit und Zugdehnung zeigen die Proben mit 20% SZM. Auch hier stiegen die Werte um den Faktor 3 bis 4 an.

TABELLE 11: EINFLUSS VON UNTERSCHIEDLICHEN ANTEILEN SZM AUF DIE ZUGEIGENSCHAFTEN DES THERMISCH REVERSIBLEN POLYMERNETZWERKS

Bezeichnung	Anteil SZM auf Feststoff Polymer	Ergebnisse aus dem Zugversuch		
		E mod [MPa]	$\sigma_{\max}$ [MPa]	$\varepsilon_{\max}$ [%]
SZM-1	10.0%	$2946 \pm 46$	$13.2 \pm 0.7$	$0.4 \pm 0.1$
SZM-2	12.5%	$2830 \pm 10$	$15.2 \pm 0.7$	$0.5 \pm 0.0$
SZM-3	15.0%	$2721 \pm 7$	$17.3 \pm 1.1$	$0.6 \pm 0.0$
SZM-4	17.5%	$2675 \pm 23$	$29.0 \pm 3.5$	$1.1 \pm 0.2$
SZM-5	20.0%	$2566 \pm 28$	$36.4 \pm 1.4$	$1.6 \pm 0.1$

Die zugehörigen Spannungs-Dehnungs-Diagramme aus dem Zugversuch sind in Diagramm 8 dargestellt. Anhand der linearen Kurvenverläufe bis zum Bruch wird deutlich, dass die Polymermatrix immer noch ein sehr sprödes Verhalten zeigt und nicht in der Lage ist, höhere Dehnung durch eine plastische Verformung zu erreichen. Auch die Kurven aus dem Biegeversuch verlaufen rein linear.



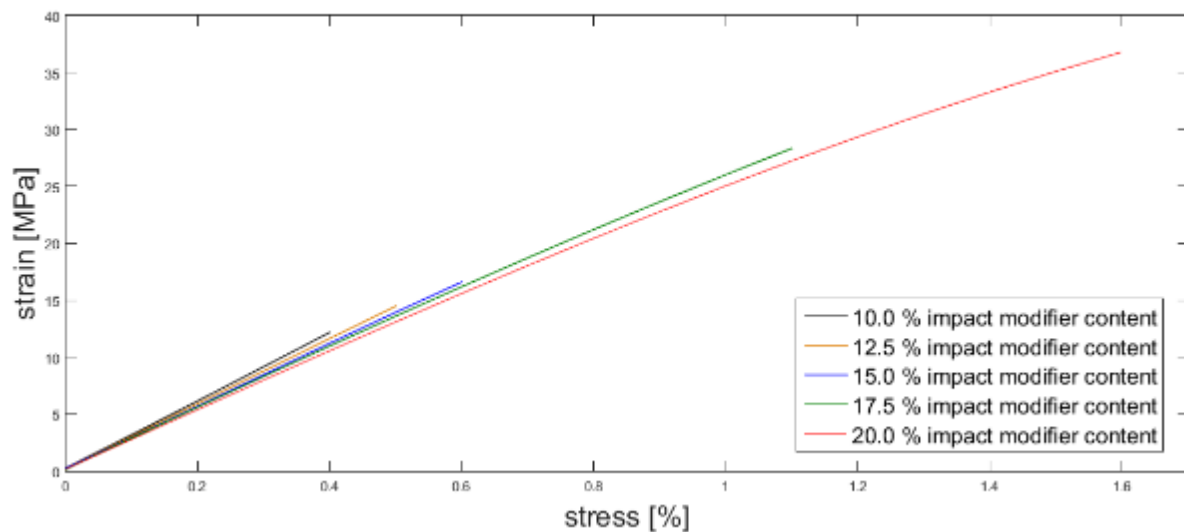


DIAGRAMM 8: SPANNUNGS-DEHNUNGS-DIAGRAMME FÜR THERMISCH REVERSIBLE POLYMERNETZWERKE MIT SZM ANTEILEN VON 10% BIS 20%

Im Anschluss wurden rheologische Analysen durchgeführt, um die Viskosität und den Gel-Punkt der Formulierungen zu bestimmen. Diagramm 9 zeigt die temperaturabhängigen Viskositätskurven der Formulierungen mit steigendem SZM Anteil. Bei dem hinzugegeben SZM handelt es sich um ein schwach vernetzten gummi-elastischen Feststoff ohne Schmelzpunkt. Daher nimmt die Schmelzviskosität mit steigendem Anteil erwartungsgemäß leicht zu.

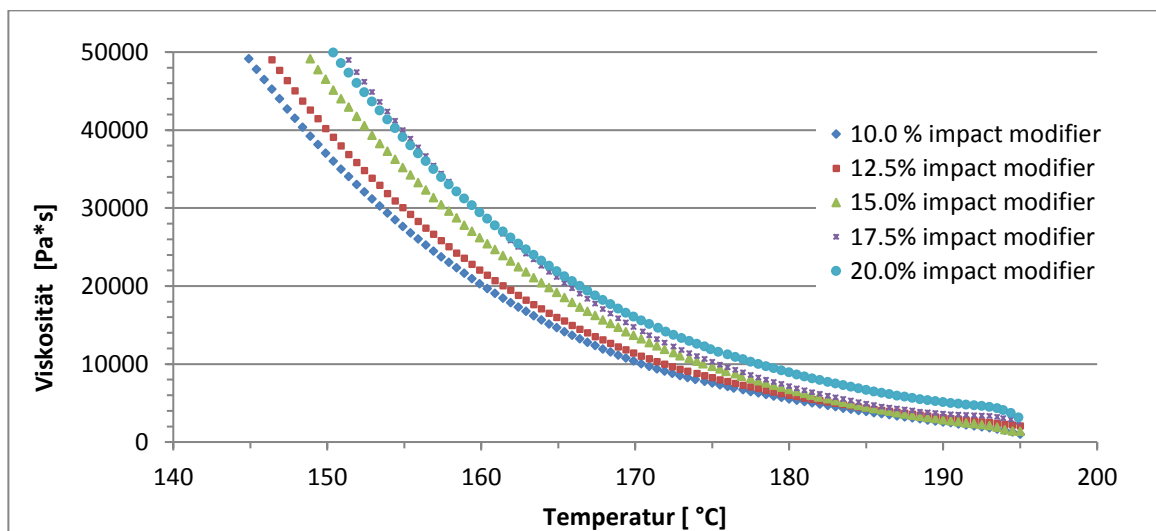


DIAGRAMM 9: VERSCHIEBUNG DER VISKOSITÄTSVERLÄUFE IN ABHÄNGIGKEIT VOM SZM ANTEIL IM POLYMERNETZWERK

Diagramm 10 zeigt die Verläufe und die Schnittpunkte von Speicher- und Verlustmodul. Der Schnittpunkt der Kurven entspricht dem Gelpunkt und wird durch den SZM nicht beeinflusst. Dies entspricht den Erwartungen, da der SZM keinen Einfluss auf den Aufbau des Netzwerks ausübt und lediglich als disperses und festes Teilchen in der Polymermatrix vorliegt.

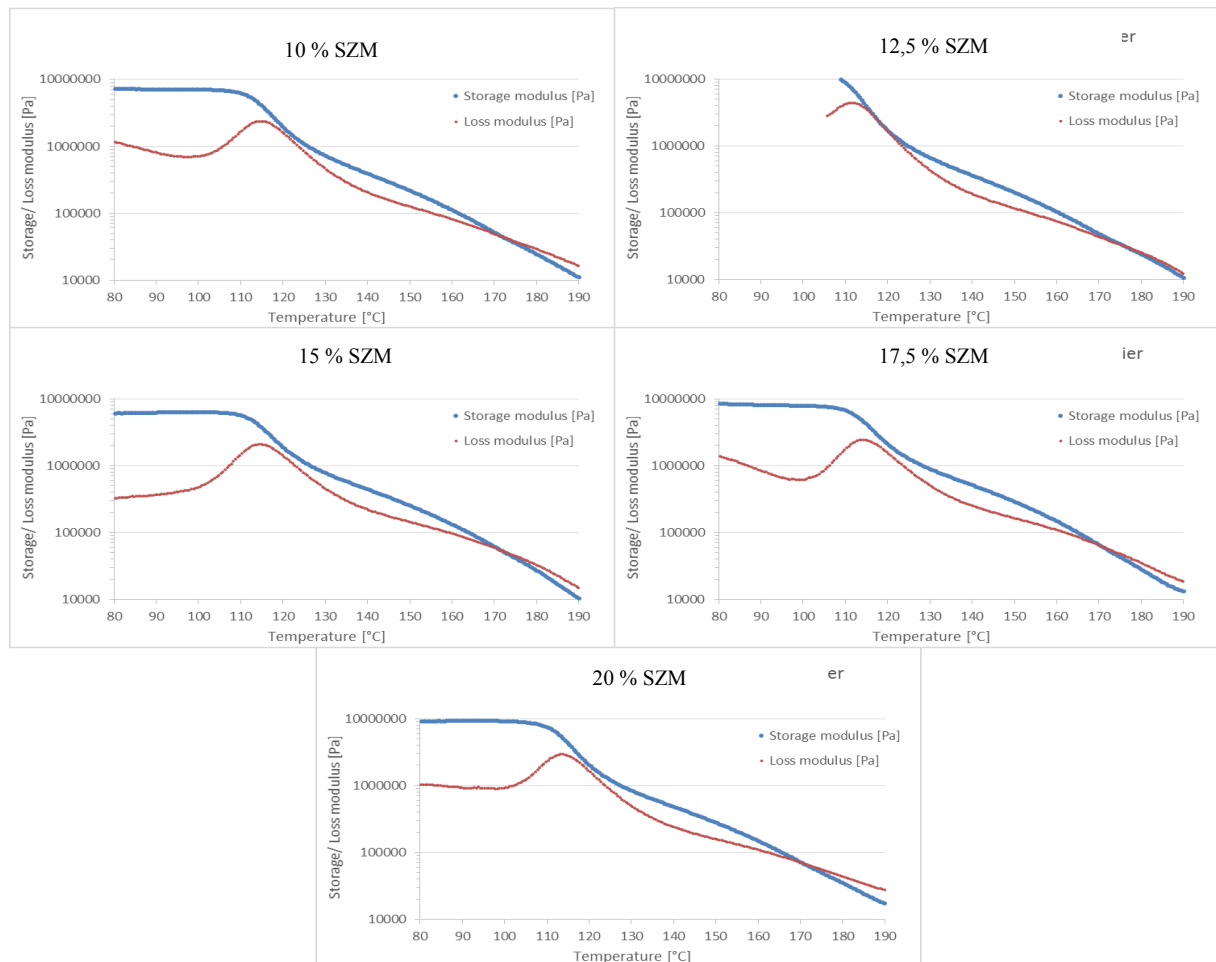


DIAGRAMM 10: EINFLUSS DES SZM ANTEILS AUF SPEICHERMODUL, VERLUSTMODUL UND GELPUNKT

Die in Tabelle 12 gezeigten Ergebnisse der DSC Untersuchung zeigen ebenfalls keine Veränderung durch den SZM. Die thermischen Eigenschaften des reversiblen Netzwerks werden dementsprechend nur leicht beeinflusst. Auch hier ist als Grund die fehlende Anbindung des SZM in das Netzwerk zu nennen.

TABELLE 12: ÜBERSICHT DES SZM EINFLUSS AUF DIE THERMISCHEN EIGENSCHAFTEN

Bezeichnung	Anteil SZM auf Feststoff Polymer	Rheologie		DSC			
		Viskosität (185 °C) [Pa·s]	T <sub>gel</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>onset</sub> [°C]	T <sub>offset</sub> [°C]	heat flow [J/g]
<b>SZM-1</b>	10.0 %	3 900	172	100	134	171	3
<b>SZM-2</b>	12.5 %	4 350	176	100	132	172	2
<b>SZM-3</b>	15.0 %	4 450	172	102	132	174	3
<b>SZM-4</b>	17.5 %	4 900	171	101	-*	-*	-*
<b>SZM-5</b>	20.0 %	6 650	171	102	133	178	4

*Fazit: Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass mit steigendem SZM Anteil sowohl im Biege- als auch im Zugversuch die Festigkeiten und die Dehnung eines thermisch reversiblen Systems positiv beeinflusst werden können. Die Festigkeiten im Zugversuch konnten durch eine Verdopplung des SZM-Anteils um den Faktor 2 bis 3 erhöht werden, die Dehnung bis zum Bruch sogar um den Faktor 3 bis 4. Im Vergleich zum Plexiglas 8N reicht die Optimierung der Materialeigenschaften allein durch den SZM allerdings nicht aus. Die Zugfestigkeit liegt bei ca. 50% und der Zugmodul bei ca. 75%. Auch die Viskosität in der Schmelze wird mit steigendem SZM-Anteil leicht negativ beeinflusst. Um die Eigenschaften weiter zu optimieren, wird hier folgend eine Anpassung der Molekulargewichtsverteilungen vorgenommen.*

TABELLE 13: ÜBERSICHT DER EIGENSCHAFTSVERÄNDERUNG IN ABHÄNGIGKEIT VOM SZM

Steigender Anteil SZM	Rheologie			Biegeversuch			Zugversuch		
	$\eta$	T <sub>gel</sub>	T <sub>g</sub>	$\sigma_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	E <sub>mod.</sub>	$\sigma_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	E <sub>mod.</sub>
									

#### 4.3.1.2 Einflüsse der Molekulargewichtsverteilung und des PDI

Durch die Additivierung mit geeignetem SZM konnte bereits eine Verbesserung der Festigkeit und der Bruchdehnungen erreicht werden. Die Viskosität wurde hingegen negativ beeinflusst. Ein Ansatz, eine geringere Schmelzviskosität zu erzielen, ist es bimodale Verteilungen durch Zugabe von kürzeren Polymerketten zum Ausgangspolymer zu erzeugen.

Der Unterschied der Molekulargewichte von Polymermischungen muss mindestens den Faktor 10 betragen, um eine echte bimodale Verteilung erzeugen zu können (138). Für das vorliegende Polymer mit einem Molekulargewicht von 30.000 g/mol kann eine bimodale Verteilung dementsprechend erst bei der Mischung mit einem Polymer mit einem Molekulargewicht kleiner 3.000 g/mol erzeugt werden. Die resultierenden Massenmittel der Polymermischungen wären folglich deutlich geringer. Im Vorfeld konnte bereits gezeigt werden, dass eine so deutliche Reduzierung des Molekulargewichts nicht sinnvoll erscheint, da die mechanischen Eigenschaften signifikant abnehmen würden.

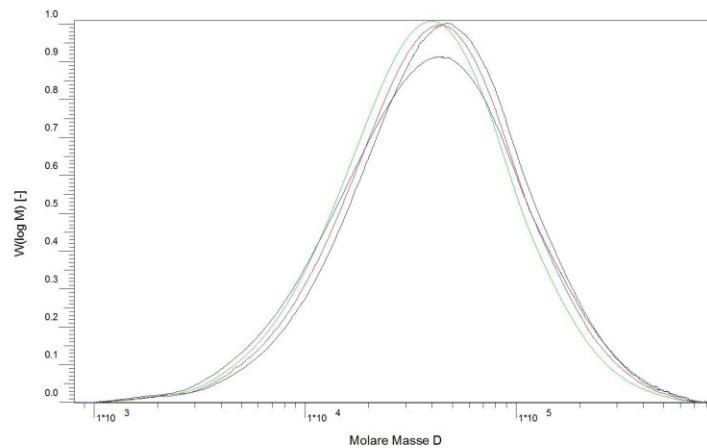
Daher wurden zwei Formulierungen mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 18.000 g/mol und 10.000 g/mol angesetzt, um eine Verteilung mit höherem Anteil an kurzen Ketten zur Verbesserung der Fließfähigkeit in der Schmelze zu erhalten und zeitgleich das Molekulargewicht nur geringfügig zu verkleinern.

Die angesetzten Polymere und deren Mischungen wurden zunächst mittels GPC analysiert. Die GPC Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt.

TABELLE 14: GPC ERGEBNISSE FÜR MISCHUNGEN VON DA FUNKTIONALISIERTEN POLYMEREN MIT UNTERSCHIEDLICHEM MOLEKULARGEWICHT

Probe	Polytermischung			PDI	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	Kommentar
	10.800 g/mol	18.100 g/mol	29.600 g/mol				
PDI-1	-	-	100%	2.5	29.600	74.000	Standardverteilung
PDI-2	-	100%	-	2.0	18.100	40.900	Standardverteilung
PDI-3	100%	-	-	2.0	10.800	21.100	Standardverteilung
PDI-1.3-A	20%	-	80%	2.8	22.250	62.600	Standardverteilung + Hochmolekulare Schulter
PDI-1.3-B	35%	-	65%	2.9	18.950	55.900	Standardverteilung + Hochmolekulare Schulter
PDI-1.3-C	50%	-	50%	2.7	16.350	45.600	Standardverteilung + Hochmolekulare Schulter
PDI-1.2-A	-	20%	80%	2.5	25.950	65.800	Standardverteilung + Hochmolekulare Schulter
PDI-1.2-B	-	35%	65%	2.5	24.450	61.500	Standardverteilung + Hochmolekulare Schulter
PDI-1.2-C	-	50%	50%	2.5	22.850	55.950	Standardverteilung + Hochmolekulare Schulter

Die Ausgangspolymere zeigen ebenso wie die Mischungen der Polymere in den GPC Kurven eine Standardverteilung. Bei den Polymermischungen ist ein zweiter kleinerer Peak bei höheren Molekulargewichten erkennbar. Eine bimodale Verteilung konnte nicht erzeugt werden. Die entsprechenden GPC Kurven der Proben PDI-1.2-A bis C und PDI-1.3.A sind beispielhaft in Abbildung 38 dargestellt.



Die Kalibration erfolgte gegen Polymethylmethacrylat (aus universeller Kalibration)

Kurve	Probe	Mw g/mol	Mn g/mol	D	Aussehen der Verteilung
—	<b>PDI-1.2-A</b>	65900	25900	2,54	monomodal mit leichtem hochmolekularem Schulteransatz.
		65700	26000	2,53	
—	<b>PDI-1.2-B</b>	61400	24600	2,50	monomodal mit leichtem hochmolekularem Schulteransatz.
		61600	24300	2,53	
—	<b>PDI-1.2-C</b>	56000	22800	2,46	monomodal mit leichtem hochmolekularem Schulteransatz.
		55900	22900	2,44	
—	<b>PDI-1.3-A</b>	62700	22400	2,80	monomodal mit leichtem hochmolekularem Schulteransatz.
		62500	22100	2,83	

ABBILDUNG 38: GPC-KURVEN DER POLYMERMISCHUNGEN PDI-1.2-A BIS C UND PDI-1.3-A

Der PDI der Mischungen aus dem Polymer mit 30.000 g/mol und dem Polymer mit 10.000 g/mol konnte dabei leicht erhöht werden. Die Mischungen mit Polymer mit 18.000 g/mol zeigen allerdings keine Veränderung des PDI und entsprechen daher nahezu einem normalverteilten Polymer mit geringerem Molekulargewicht

Dennoch wurden die Formulierungen hinsichtlich ihrer thermischen und mechanischen Eigenschaften analysiert, um den Einfluss von kürzeren Polymerketten bzw. von einem breiteren PDI zu ermitteln. Die thermischen Eigenschaften wurden mittels Rheologie und DSC Messungen bestimmt (

Tabelle 15).

TABELLE 15: ÜBERSICHT DER THERMISCHEN EIGENSCHAFTEN DER THERMISCH REVERSIBLEN POLYMERE

Probe	Molekulargewicht Mn [g/mol]	Rheologie		DSC			
		Viskosität 185 °C [Pa·s]	Tgel [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>onset</sub> [°C]	T <sub>offset</sub> [°C]	heat flow [J/g]
PDI-1	30 000	3.833	176	100	132	174	3
PDI-2	18 000	1.401	154	95	132	176	3
PDI-3	10 000	246	133	77	123	173	6
PDI-1.3-A	22 250	2.648	170	99	135	177	2
PDI-1.3-B	18 950	1.156	163	94	134	174	3
PDI-1.3-C	16 350	1.801	160	93	132	168	3
PDI-1.2-A	25 950	3.017	173	98	135	171	2
PDI-1.2-B	24 450	2.840	167	98	131	168	2
PDI-1.2-C	22 850	1.228	162	99	133	170	2

Die Ergebnisse der DSC Messungen zeigen keinen Einfluss des PDI auf die Glasübergangstemperatur und auf den Temperaturbereich der Netzwerköffnung. Es konnte zwar ein Anstieg der Glasübergangstemperatur von 77 °C auf 100 °C festgestellt, allerdings ist dieser Effekt auf den Anstieg des Molekulargewichts und nicht auf den PDI zurückzuführen. Flory und Fox beschreiben den Zusammenhang der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) zum Molekulargewicht ( $M$ ) wie in Formel 17 dargestellt, wobei  $K$  ( $K_{\text{PMMA}} = 1,05 \cdot 10^{-5}$ ) (139) eine materialspezifische Konstante ist (91) (140). Die Glasübergangstemperatur ist reziprok proportional zum Molekulargewicht und der ermittelte Anstieg erwartungsgemäß.

$$T_g(M) = T_g(\infty) - \left( \frac{K * T_g(\infty)^3}{M} \right) \quad \text{Formel 17}$$

Überraschend ist hingegen der Einfluss des PDI auf die Gelpunkt-Temperatur. In Diagramm 11 ist die Gelpunkt-Temperatur in Abhängigkeit vom Molekulargewicht dargestellt. Die Formulierungen mit gleichem PDI (● und ■) zeigen einen linearen Anstieg der Gelpunkt-Temperatur in Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Die Formulierungen mit einem höheren PDI (▲) steigen zwar ebenfalls mit dem Molekulargewicht linear an, sind im Vergleich aber parallel nach oben verschoben. Die Temperatur bis zur Öffnung des Netzwerks in eine thermoplastische Schmelze steigt dementsprechend auch mit zunehmendem PDI gemäß der

ermittelten Daten an. Folglich verschiebt sich das thermische Gleichgewicht auf der Temperaturachse nach rechts zu höheren Temperaturen.

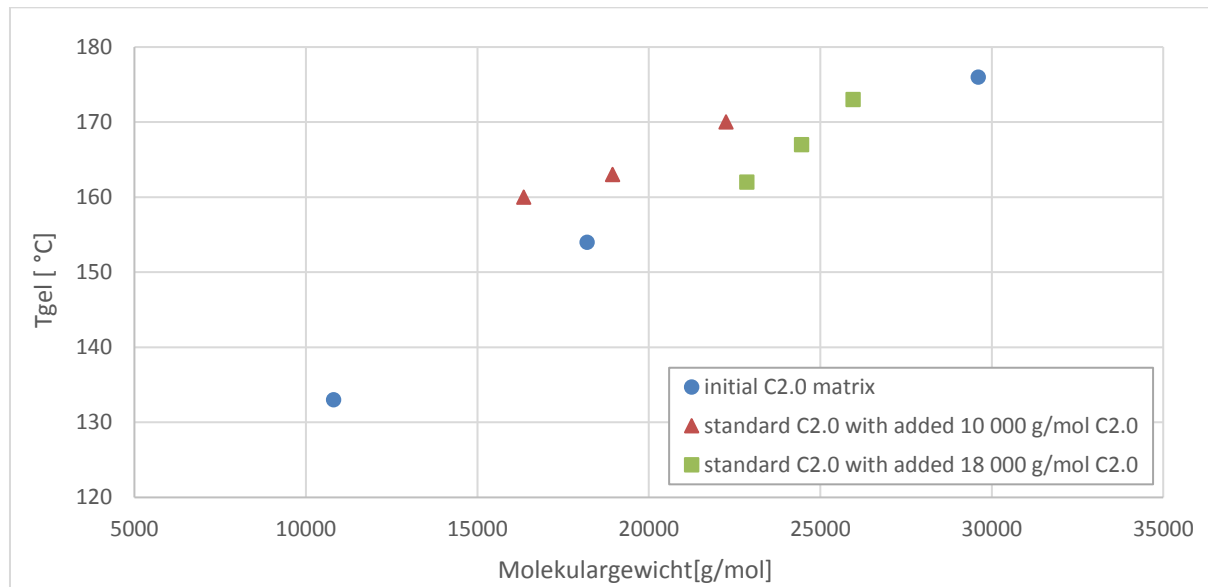


DIAGRAMM 11: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN GELPUNKT UND AUSGANGSMOLEKULARGEWICHT

Die Viskosität in der Schmelze zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit der Methode keinen auf den PDI rückführbaren Einfluss.

Auch die Ergebnisse aus dem Zugversuch in Tabelle 16 zeigen keinen erkennbaren Einfluss durch den PDI.

TABELLE 16: ZUGEIGENSCHAFTEN DER MISCHUNGEN ZWISCHEN DEM AUSGANGSPOLYMER UND DER POLYMERE MIT NIEDRIGEREM MOLEKULARGEWICHT

Probe	Molekulargewicht Mn	Ergebnisse Zugversuch		
	[g/mol]	E <sub>mod</sub> [MPa]	σ <sub>max</sub> [MPa]	ε <sub>max</sub> [%]
PDI-1	30 000	2746 ±20	28 ±14	1.1 ±0.6
PDI-2	18 000	-	7	0.3
PDI-3	10 000	-	-	-
PDI-1.3-A	22 250	2784 ± 7	15 ± 7	0.5 ±0.2
PDI-1.3-B	18 950	2759 ±71	9 ± 3	0.3 ±0.1
PDI-1.3-C	16 350	2802 ± 0	7 ± 3	0.3 ±0.1
PDI-1.2-A	25 950	2732 ±24	25 ± 2	0.9 ±0.1
PDI-1.2-B	24 450	2812 ±63	23 ± 3	0.8 ±0.1
PDI-1.2-C	22 850	2812 ± 9	18 ± 5	0.6 ±0.2



Betrachtet man hingegen den Verlauf des Spannungs-Dehnungs-Diagramms für das Polymer mit der höchsten Zugfestigkeit (Diagramm 12) und trägt die Festigkeiten der anderen Formulierungen als Punkte mit in das Diagramm ein, ist ein direkter Zusammenhang zwischen Materialfestigkeit und dem Ausgangsmolekulargewicht der Polymere bei gleichem Anteil an DA-Funktionalitäten im elastischen Bereich zu erkennen. Dabei steigt unabhängig von der Breite des PDI die Festigkeit linear entlang der Hook'schen Gerade (Formel 18) bis zum Bruch an. Nach dem Hook'schen Gesetz (141) (Formel 18) muss dementsprechend der E-Modul ( $E$ ) gleich bleiben und Festigkeit ( $\sigma_i$ ) und Dehnung ( $\varepsilon_i$ ) proportional zueinander ansteigen.

$$\sigma_i = E * \varepsilon_i$$

Formel 18

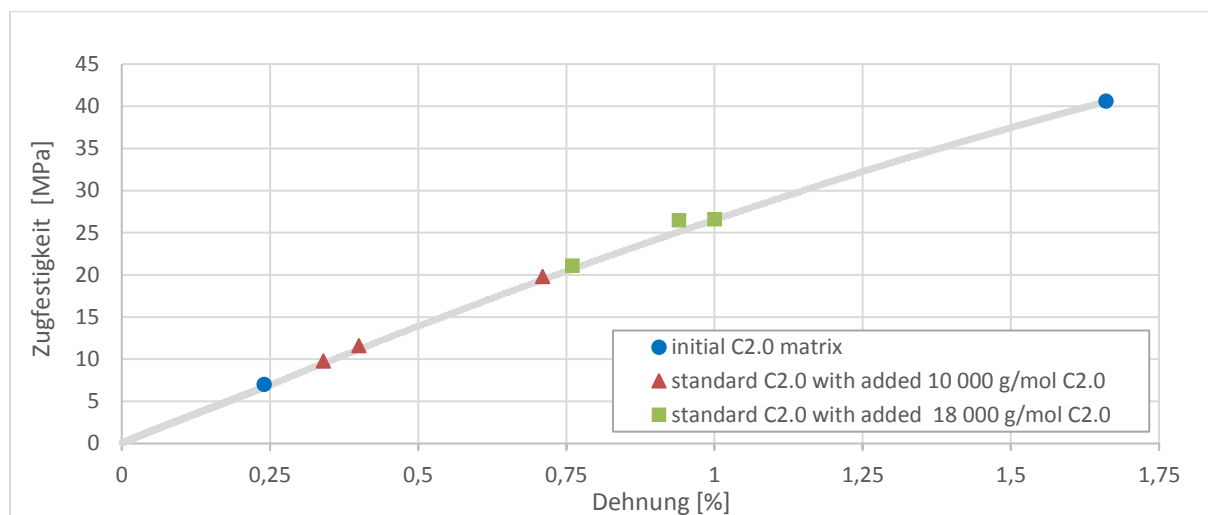


DIAGRAMM 12: ZUGFESTIGKEITEN DER MONOMODALEN DA-FUNKTIONALISIERTEN POLYMERE UND DEREN MISCHUNGEN

Für den Biegeversuch wurde das vom Prinzip her ähnliche Diagramm 13 erstellt. Der direkte Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Biegefestigkeit ist wie beim Zugversuch deutlich erkennbar. Allerdings kann beim Biegeversuch aufgrund der besseren Kräfteverteilung (vgl. Kapitel 3.1.1.1 und 3.1.1.2) der Zusammenhang auch oberhalb des rein elastischen Hook'schen Bereichs bis in den plastischen Bereich bei höheren Dehnung gezeigt werden.

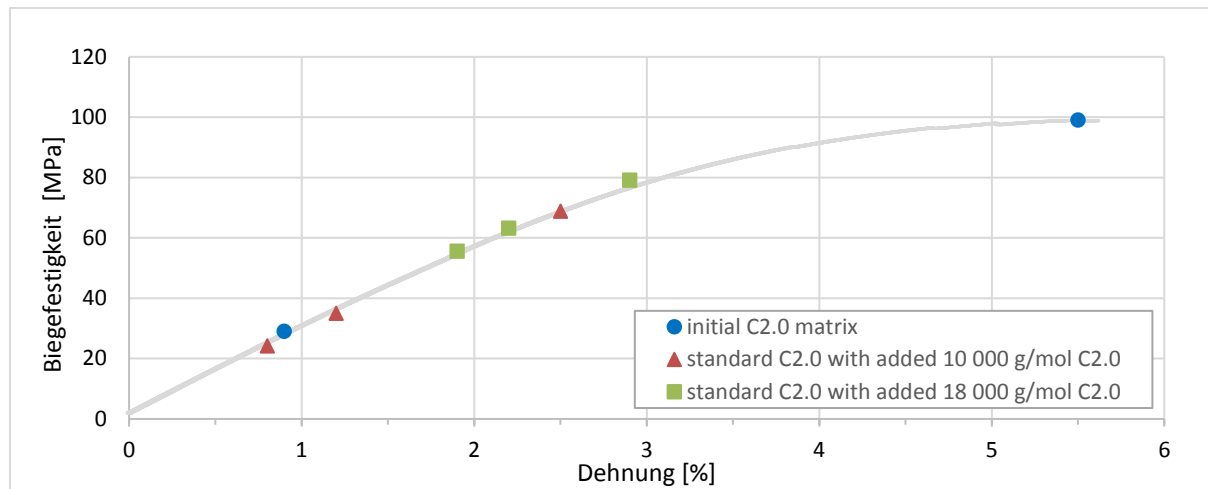


DIAGRAMM 13: BIEGEFESTIGKEITEN DER MONOMODALEN DA-FUNKTIONALISIERTEN POLYMERE UND DERER MISCHUNGEN

Die Ergebnisse aus den Biegeversuchen sind der Vollständigkeit halber in Tabelle 17 aufgelistet.

TABELLE 17: BIEGEEIGENSCHAFTEN DER MISCHUNGEN ZWISCHEN DEM AUSGANGSPOLYMER UND DER POLYMERE MIT NIEDRIGEREM MOLEKULARGEWICHT

Probe	Molekulargewicht Mn [g/mol]	Ergebnisse Biegeversuch		
		$E_{\text{mod}}$ [MPa]	$\sigma_{\text{max}}$ [MPa]	$\epsilon_{\text{max}}$ [%]
PDI-1	30.000	$2826 \pm 112$	$83 \pm 14$	$3.7 \pm 1.2$
PDI-2	18.000	$2761 \pm 113$	$27 \pm 2$	$0.9 \pm 0.1$
PDI-3	10.000	-	-	-
PDI-1.3-A	22.250	$2818 \pm 104$	$51 \pm 16$	$1.8 \pm 0.6$
PDI-1.3-B	18.950	$2825 \pm 185$	$29 \pm 4$	$1.0 \pm 0.1$
PDI-1.3-C	16.350	$2813 \pm 110$	$20 \pm 3$	$0.6 \pm 0.1$
PDI-1.2-A	25.950	$2780 \pm 52$	$73 \pm 5$	$2.7 \pm 0.2$
PDI-1.2-B	24.450	$2792 \pm 122$	$54 \pm 8$	$1.8 \pm 0.3$
PDI-1.2-C	22.850	$2798 \pm 118$	$37 \pm 12$	$1.2 \pm 0.4$




*Fazit: Es konnte gezeigt werden, dass durch die Mischungen von Polymeren mit einem maximalen Molekulargewichtsunterschied vom Faktor 3 keine bimodalen Verteilungen erzeugt werden konnten. Da es sich bei den angesetzten Polymeren bereits um Verteilungen handelte, konnte auch der PDI nur geringfügig verbreitert werden. Eine Verbesserung der Viskosität in der thermoplastischen Schmelze konnte dementsprechend nicht erzielt werden. Allerdings konnte gezeigt werden, dass ein höherer PDI zu höheren Gelpunkt-Temperaturen führen kann.*

Die mechanischen Eigenschaften zeigen im Rahmen der nur geringfügig veränderten PDI keinen Einfluss. Stattdessen wurde deutlich, dass die Materialsteifigkeit und –festigkeit eines thermisch reversibel vernetzten Polymers bei gleichem Dien bzw. Dienophil-Anteils eine lineare Abhängigkeit zum Molekulargewicht zeigen. Die gefundenen Zusammenhänge sind in Tabelle 18 dargestellt. Die mechanischen Eigenschaften nehmen auf Grund der Mischung mit Formulierungen mit kleinerem Molekulargewicht folglich etwas ab.

Im weiteren Verlauf der Arbeit, wird der Fokus auf dem Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht und der Vernetzungsdichte auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften gelegt. Die bisher gezeigten Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein hohes Molekulargewicht zu besseren Eigenschaften führt. Im Gegensatz dazu führt ein hohes Molekulargewicht nach der Theorie von Flory und Stockmeyer (vgl. Kapitel 2.3.3) zu einer höheren Gelpunkt-Temperatur. Die Prozessierbarkeit des Materials wird so erschwert.

Im Folgenden ist das Ziel, ein Molekulargewicht und eine Vernetzungsdichte zu ermitteln, die gute mechanische Eigenschaften ermöglicht und gleichzeitig zu einer Gelpunkt-Temperatur führt, die unterhalb 185 °C liegt.

TABELLE 18: ÜBERSICHT DER EIGENSCHAFTSVERÄNDERUNG IN ABHÄNGIGKEIT VOM MOLEKULARGEWICHT

	Rheologie			Biegeversuch			Zugversuch		
	$\eta$	$T_{\text{gel point}}$	$T_g$	$\sigma_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	$E_{\text{mod.}}$	$\sigma_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	$E_{\text{mod.}}$
<b>Steigendes Molekulargewicht</b>									

#### 4.3.2 Einflüsse des Molekulargewichts, der Netzbogenmasse und der Funktionalität

Im vorherigen Kapitel konnten keine durch bimodale Verteilungen hervorgerufenen Eigenschaftsverbesserungen erzielt werden. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass alle relevanten mechanischen wie thermischen Eigenschaften in direktem Zusammenhang zum Molekulargewicht und somit auch zur Funktionalität stehen. Bei den angesetzten Polymermischungen zeigten die GPC Analysen jeweils geringere Molekulargewichte als das Molekulargewicht der Ausgangsformulierung mit 30.000 g/mol an. Auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse und vor allem nach der in Kapitel 2.3.3 Theorie von Flory die das Verhältnis der Netzbogenmasse  $M_f$  und das Ausgangsmolekulargewicht des Polymers  $M_n$  in

direktem Zusammenhang zu den Eigenschaften des Polymernetzwerks beschreibt, scheint ein höheres Molekulargewicht zu besseren mechanischen Eigenschaften zu führen (89) (90). Die besten Ergebnisse für den E-Modul, als auch für die Festigkeit und die Dehnung, konnten beim höchsten Molekulargewicht gefunden werden, was die Theorie unterstützt. Im Folgenden werden daher Versuche durchgeführt um die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit zu der Funktionalität, also zum Molekulargewicht und der Netzbogenmassen, zu setzen.

Da neben den mechanischen Eigenschaften auch die Gelpunkt-Temperatur beeinflusst wird, werden im weiteren Verlauf auch rheologische Untersuchungen durchgeführt, um den Zusammenhang zum Gelpunkt darstellen zu können (s. Kapitel 4.5.2.1).

#### 4.3.2.1 Einfluss des Molekulargewichts, der Netzbogenmasse und der Funktionalität auf die mechanischen Eigenschaften

Für die Versuche wurde die folgende Versuchsmatrix erstellt (s. Tabelle 19).

TABELLE 19: VERSUCHSMATRIX ZUR FÜR DIE ERMITTLUNG DER EINFLÜSSE DER FUNKTIONALITÄT AUF DIE THERMISCHEN UND MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN

	Molekulargewicht [g/mol]		
	10.000	30.000	50.000
Dien [mol %]	0	0	0
	5	5	5
	10	10	10
	15	15	15

Um die Funktionalität nach Flory und Stockmeyer berechnen zu können, müssen das Molekulargewicht der Acrylat-Monomere mit Dien-Funktionalität ( $M_x$ ), das Molekulargewicht der Acrylat-Monomere ohne Dien-Funktionalität ( $M_y$ ) sowie der molaren Anteil der Acrylate mit Dien-Funktionalität ( $x$ ) bekannt sein und kann nach Formel 19 berechnet werden.

$$Mf = \left( \frac{x + (1 - x)}{x} - 1 \right) \cdot M_y + 1 \cdot M_x \quad \text{Formel 19}$$

Als Dien wurde FuMA eingesetzt,  $M_y$  beträgt 166,2 g/mol.  $M_x$  ergibt sich aus dem molaren Anteil der eingesetzten Acrylate ohne Dien-Funktionalität (s. Tabelle 20). Die unterschiedlichen Molekulargewichte wurden durch den Regler-Anteil kontrolliert.

TABELLE 20: ÜBERSICHT DER EINGESETZTEN ACRYLATE MIT ANGABE DES MOLAREN ANTEILS IN DER FORMULIERUNG UND DEN RESULTIERENDEN MOLEKULARGEWICHTEN

Acrylat	Molarer Anteil in der Formulierung		
	[mol %]	[mol %]	[mol %]
<b>FuMA</b>	5	10	15
<b>MMA</b>	62,5	60	57,5
<b>BuMA</b>	27,5	25	22,5
<b>MAS</b>	5	5	5
Molekulargewicht in [g/mol]			
<b><math>M_y</math></b>	111,3	110,5	109,7
<b><math>M_x</math></b>	166,2	166,2	166,2
<b><math>M_f</math></b>	2394	1272	897

Vor der Hinzugabe des Dienophils wurden die Ausgangsmolekulargewichte des unvernetzten Polymers mittels GPC analysiert. Die tatsächlichen Molekulargewichte liegen in der geplanten Größenordnung (s. Tabelle 21).

TABELLE 21: ERGEBNISSE DER GPC ANALYSEN FÜR DIE EINGESETZTEN AUSGANGSPOLYMERE

	Dien-Anteil 0 %	Dien-Anteil 5 %	Dien-Anteil 10%	Dien-Anteil 15%
Geringes $M_n$ [g/mol]	10 900	11 300	11 300	10 300
Mittleres $M_n$ [g/mol]	27 700	29 600	29 600	25 300
Hohes $M_n$ [g/mol]	48 500	48 000	48 000	43 000

Die Funktionalität der jeweiligen Polymere ergibt sich aus dem Verhältnis aus Ausgangsmolekulargewicht und Netzbogenlänge. Um den Einfluss der genannten Faktoren auf das vorliegende thermisch reversible Polymernetzwerk darstellen zu können, wurden Spannungs-Dehnungs-Diagramme aus dem Biegeversuch aufgenommen. Die Ergebnisse für den Biegeversuch sind in Tabelle 22 aufgelistet.

TABELLE 22: ERGEBNISSE AUS DEM BIEGEVERSUCH FÜR POLYMERNETZWERKE MIT UNTERSCHIEDLICHEM AUSGANGSMOLEKULARGEWICHT UND NETZBOGENMASSE

Probe	Molekular- gewicht Mn	Dien- Gehalt im Polymer	Netzbogen- masse Mf	Funk- tionalität im Polymer fe	Ergebnisse aus dem Biegeversuch					
					E mod	s	$\sigma$ max	s	$\epsilon$ max	s
					[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]
<b>F-1.0</b>	10900	0	-	0,0	2400	27,2	12,5	1,8	0,5	0,1
<b>F-1.5</b>	11300	5	2393	4,7	2600	20,2	12,1	2,7	0,4	0,1
<b>F-1.10</b>	11300	10	1272	8,9	2600	17,4	11,1	0,7	0,4	0,1
<b>F-1.15</b>	10300	15	897	11,5	2900	38,1	24,9	1,3	0,8	0,1
<b>F-2.0</b>	27700	0	-	0,0	2400	26,3	16,1	0,7	0,6	0,0
<b>F-2.5</b>	29600	5	2393	12,4	2700	19,2	33,5	2,0	1,2	0,1
<b>F-2.10</b>	29600	10	1272	23,3	2800	29,1	55,2	3,5	2,0	0,1
<b>F-2.15</b>	25300	15	897	28,2	2900	84,7	67,1	15,6	2,5	0,7
<b>F-3.0</b>	48500	0	-	0,0	2400	32,4	75,2	4,3	4,6	0,8
<b>F-3.5</b>	48000	5	2393	20,1	2600	36,2	91,5	2,7	5,9	0,9
<b>F-3.10</b>	48000	10	1272	37,7	2900	40,6	96,6	2,8	4,3	0,3
<b>F-3.15</b>	43000	15	897	47,9	3000	15,5	106,8	0,7	5,9	0,4

Anhand der Tabelle kann grundsätzlich festgestellt werden, dass mit steigendem Molekulargewicht des Polymers und mit sinkender Netzbogenmasse sowohl E-Modul, Festigkeit und Dehnung ansteigen. Vor allem die Biegefestigkeit und Biegedehnung zeigen einen signifikanten Anstieg. Die Biegefestigkeit steigt um den Faktor 9 von ca. 12 MPa auf 107 MPa. Die Biegedehnung steigt dabei sogar um den Faktor 15 an.

In Diagramm 14 ist der E-Modul in Abhängigkeit von der Netzbogenlänge für die Ausgangsmolekulargewichte aufgetragen. Zur besseren Darstellung ist der molare Dien-Anteil im Polymer aufgetragen, welcher nach Formel 6 aus Kapitel 2.3.1 direkt die Netzbogenmasse ergibt. Die entsprechende Netzbogenmasse kann der Tabelle 22 entnommen werden.

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit sinkender Netzbogenmasse die E-Module für alle Molekulargewichte deutlich zunehmen. Dementsprechend nimmt mit steigendem Vernetzungsgrad das elastische Verhalten des Polymernetzwerks zu. Dieses Verhalten ist für klassische nicht reversible Polymernetzwerke bereits bekannt und ausführlich beschrieben (142).

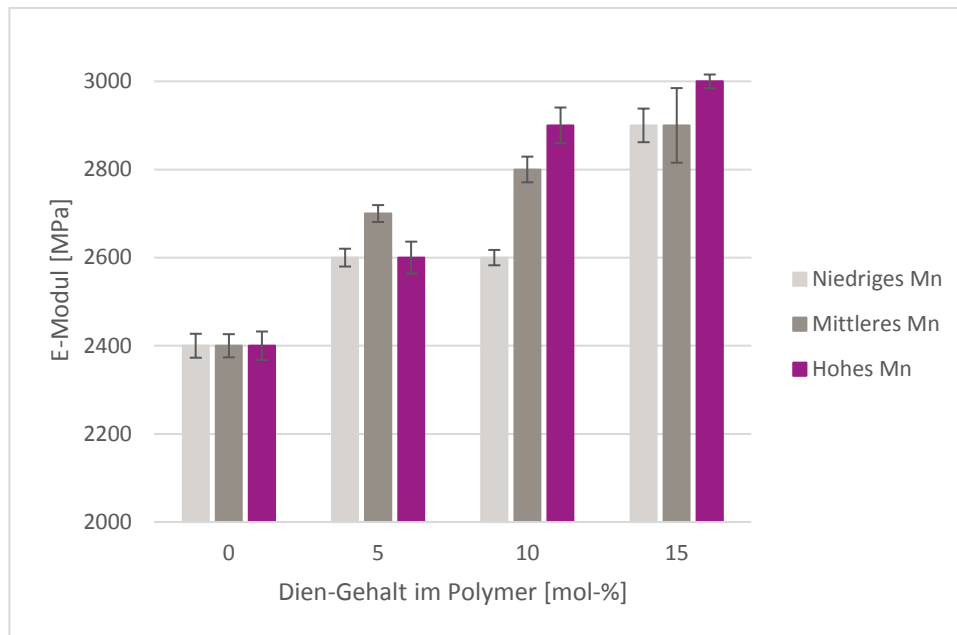


DIAGRAMM 14: ABHÄNGIGKEIT DES E-MODULS VON AUSGANGSMOLEKULARGEWICHT UND NETZBOGENMASSE BZW. DIEN-ANTEIL IM POLYMER

Interessanterweise gilt dieser Zusammenhang nicht ohne weiteres für das Molekulargewicht. Bei der nicht vernetzten Referenzprobe und der schwach vernetzten Probe mit einer Netzbogenmasse von 2393 g/mol kann keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht für den E-Modul festgestellt werden. Erst bei höheren Vernetzungsgraden, also bei geringerer Netzbogenmasse, nimmt der E-Modul in Abhängigkeit vom Molekulargewicht leicht zu. Grundsätzlich kann allerdings festgehalten werden, dass der Einfluss des Ausgangsmolekulargewichts deutlich weniger ausgeprägt ist, als bei der Biegefestigkeit bzw. Biegedehnung. K.H. Hellwege et al. führen dieses Verhalten darauf zurück, dass der Elastizitätsmodul im Gegensatz zur Festigkeit und Dehnung nicht direkt vom Molekulargewicht sondern vielmehr von der Packungsdichte der Polymerketten, also zum Beispiel vom Kristallinitäts- bzw. Verknäulungsgrad abhängig ist (143).

Wie vorher bereits erwähnt hängt die Festigkeit eines Polymers, egal ob vernetzt oder nicht vernetzt, auch stark vom Molekulargewicht ab (143) (144). Die in Abhängigkeit vom Dien-Anteil aufgetragenen Biegefestigkeiten für die drei Molekulargewichte aus Diagramm 15 bestätigt damit die Theorie. Bei gleicher Netzbogenmasse und Vernetzungsgrad steigt die Biegefestigkeit mit dem Molekulargewicht signifikant an. Ebenso steigt die Biegefestigkeit auch bei gleichem Molekulargewicht aber stärkerer Vernetzung an, wenn auch weniger stark.

Die Funktionalität des Polymers berechnet sich aus dem Verhältnis der Netzbogenmasse zum Ausgangsmolekulargewicht. Dementsprechend besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Funktionalität des noch nicht vernetzten Polymers zur Festigkeit des späteren Netzwerks.

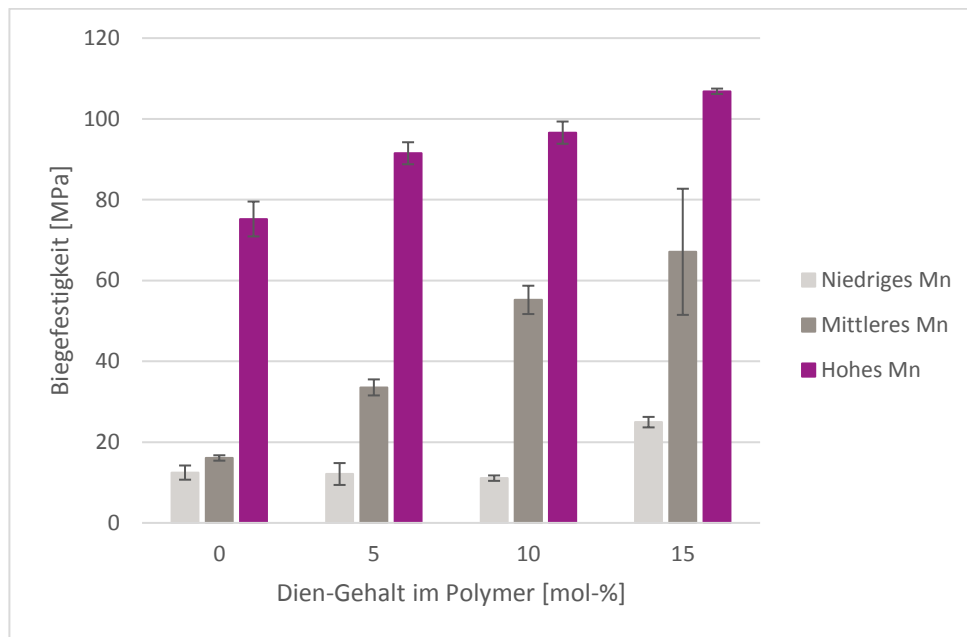


DIAGRAMM 15: ABHÄNGIGKEIT DER BIEGEFESTIGKEIT VON AUSGANGSMOLEKULARGEWICHT UND NETZBOGENMASSE BZW. DIEN-ANTEIL IM POLYMER

Betrachtet man den Zusammenhang zwischen Funktionalität und Festigkeit wie in Diagramm 16 dargestellt, lässt sich in guter Näherung eine lineare Abhängigkeit erkennen. Zunächst überraschend ist, dass sich die Steigung bei unterschiedlichen Molekulargewichten signifikant ändert. Die Steigung der Gerade für die Netzwerke aus dem Polymer mit einem mittleren Molekulargewicht beträgt 1,59 MPa pro Funktionalität und sinkt für die Netzwerke aus dem Polymer mit hohem Molekulargewicht auf 0,48 MPa pro Funktionalität.



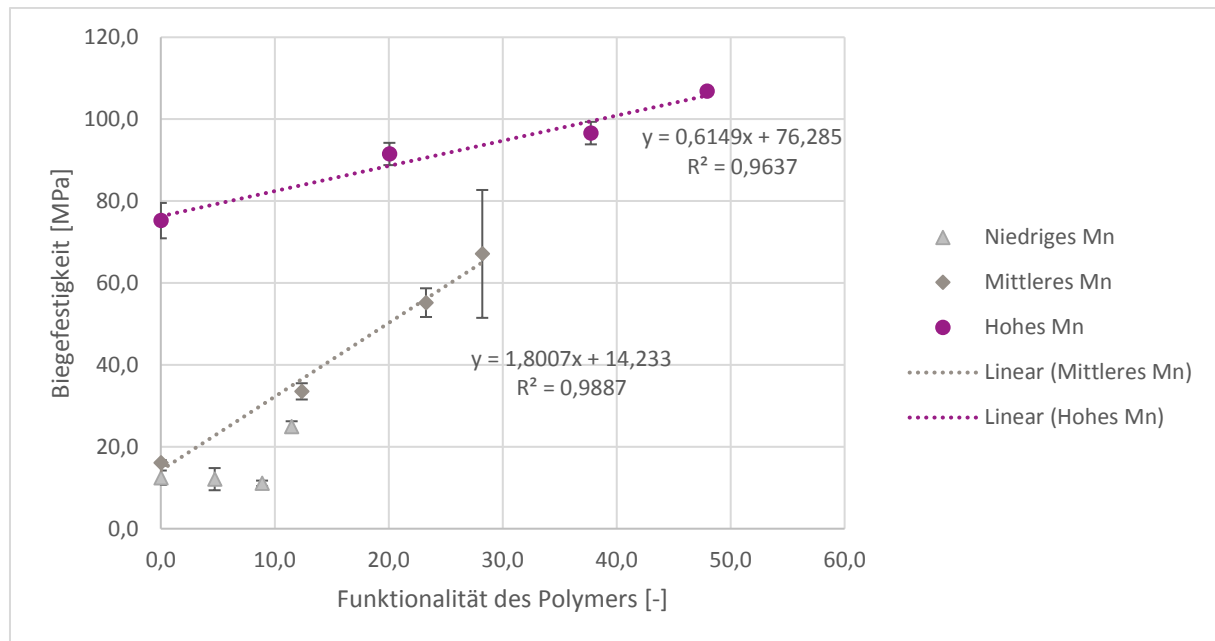


DIAGRAMM 16: ABHÄNGIGKEIT DER BIEGEFESTIGKEIT VON DER FUNKTIONALITÄT DES POLYMERS

Eine Erklärung liefert die Schwachstellenhypothese von Flory (Kapitel 2.3.3) in der das Verhältnis der Netzbogenmasse ( $M_f$ ) und des Ausgangsmolekulargewichts ( $M_n$ ) ein Maß für Netzwerkdefekte ist und einen Korrekturfaktor liefert.

$$\left(1 - \frac{2M_f}{M_n}\right) \quad \text{Formel 20}$$

Dazu sei nochmals auf Formel 20 verwiesen die kenntlich macht, dass mit steigendem Molekulargewicht der Einfluss der Netzbogenmasse auf die Größe des Korrekturfaktors kleiner wird. Die Netzbogenmasse ist in diesem Fall allein vom Anteil des Diens in der Polymerkette abhängig. Die analysierten Proben verfügen unabhängig vom Molekulargewicht über eine identische Netzbogenmasse bei gleichem Dien-Anteil. Beim mittleren Molekulargewicht wird der Korrekturfaktor bei zunehmenden Dien-Anteil stärker beeinflusst, als bei den Proben mit hohem Molekulargewicht. Nach der Schwachstellenhypothese ist der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften beim mittleren Molekulargewicht größer als beim hohen Molekulargewicht und entspricht den ermittelten Ergebnissen.

Interessanterweise konnte für die Netzwerke mit dem geringsten Molekulargewicht kein Zusammenhang festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung ist das extrem spröde Verhalten der Prüfkörper. Es ist bekannt, dass mit steigender Sprödigkeit eines Kunststoffes die

Kerbanfälligkeit stark zunimmt (89)–(145). Da die Prüfkörper spanend mittels Fräser hergestellt wurden, ist davon auszugehen, dass die Festigkeitswerte aufgrund der Kerben im Prüfkörper nicht den tatsächlichen Festigkeitswerten entsprechen und somit keine belastbaren Aussagen über die Abhängigkeit zu Einflussfaktoren wie dem Molekulargewicht zulassen. Auch bei den in Diagramm 17 aufgetragenen Biegedehnungen zeigen die Proben aus dem Polymer mit einem geringen Molekulargewicht keine belastbaren Werten und bestätigen die These.

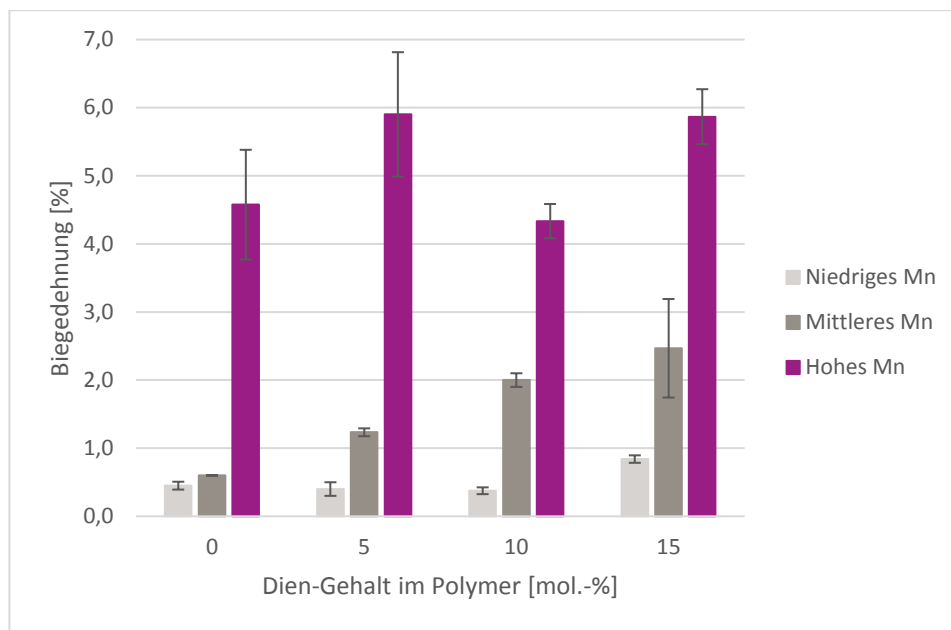


DIAGRAMM 17: ABHÄNGIGKEIT DER BIEGEDEHNUNG VON AUSGANGSMOLEKULARGEWICHT UND NETZBOGENMASSE BZW. DIEN-ANTEIL IM POLYMER

Grundsätzlich ist wie bei der Festigkeit aber ein starker Einfluss vom Molekulargewicht auf die Biegedehnung erkennbar. Die Ergebnisse entsprechen der Theorie, nach der die Biegedehnung mit steigendem Molekulargewicht zunimmt (146)–(89). Erstaunlicherweise steigt die Biegedehnung für die Netzwerke aus dem mittleren Molekulargewicht auch bei zunehmender Vernetzung. Dort steigt die Dehnung vom nicht vernetzten Referenzpolymer bis zum höchsten Vernetzungsgrad um den Faktor 4 an.

Zieht man zum Vergleich den vom Prinzip her ähnlichen Vulkanisationsprozess von Kautschuken heran, bei dem mit steigendem Vernetzungsgrad die Dehnung deutlich abnimmt, stehen die Ergebnisse im Kontrast zur Theorie (147). Eine Erklärung dafür könnten die im Vergleich zu gängigen Kautschuken deutlich geringeren Ausgangsmolekulargewichte sein.

Kautschuke besitzen vor der Vulkanisation typischerweise ein Molekulargewicht im Zahlenmitten von deutlich größer als 100.000 g/mol (147) (148).

Nach der beschriebenen Theorie von Flory ist der Einfluss von Netzwerkdefekten auf ein derartiges System deutlich geringer. Ein weiterer Molekulargewichtsaufbau, welcher bei einer Vernetzung von funktionalisierten Polymerketten vorkommen kann, ohne dass eine Vernetzungsstelle gebildet wird ist möglich und wird bei kleineren Molekulargewichten wahrscheinlicher, da zunächst Molekulargewicht aufgebaut werden muss um ein Netzwerk zu erhalten. Gleichmaßen kann die Vernetzungsdichte aufgrund der geringeren Dichte an Vernetzungsstellen etwas herabgesetzt werden. Unterstützt wird diese These dadurch, dass bei dem hier höchsten Molekulargewicht von ca. 45.000 g/mol bereits eine Sättigung einzutreten scheint. Die Biegedehnung ist bei gleicher Vernetzungsdichte zwar immer deutlich größer als bei den kleineren Ausgangsmolekulargewichten, allerdings nimmt sie mit steigendem Vernetzungsgrad nur unwesentlich zu.

*Fazit: Innerhalb dieser Versuchsreihe zeigt sich eine starke Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Molekulargewicht und vom Vernetzungsgrad. Eine Verfünffachung des Molekulargewichts führt zu einer um den Faktor 5 höheren Biegefestigkeit und um den Faktor 12 höhere Biegedehnung des Materials. Der Biegemodul zeigt nur eine geringfügige Abhängigkeit vom Molekulargewicht.*

*Wird bei gleichem Molekulargewicht der Vernetzer-Anteil erhöht, steigen die Biegefestigkeiten und –dehnungen an. Ein höherer Vernetzungsgrad führt im Vergleich zum Molekulargewicht noch zusätzlich zu einer Erhöhung des Biegemoduls.*

*Durch eine Verdopplung des SZM-Anteils (Kapitel 4.3.1.1), sowie eine Erhöhung Molekulargewichts und einer stärkeren Vernetzung konnten die mechanischen Eigenschaften auf das Niveau des Plexiglas 8N angehoben werden und das gesetzte Ziel erreicht werden.*

#### 4.4 Einfluss der Temperatur auf die Materialsteifigkeit

Wie beschrieben liegt ein Vorteil von vernetzten System darin, dass der Abfall der mechanischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen deutlich geringer ist. Nachdem die mechanischen Eigenschaften des neu entwickelten System auf einem Niveau mit denen des nicht vernetzten Plexiglas 8N angehoben wurden, sollte der Einfluss der Diels-Alder-Vernetzung auf die Steifigkeit bei erhöhten Temperaturen ermittelt werden. Dazu wurden 4 Proben mit unterschiedlichem Vernetzer-Anteil von 0% bis 15% und einem Molekulargewicht von ca. 45.000 g/mol mittels DMA (Vgl. Kapitel 3.1.1.5) gemessen. Eine Übersicht der analysierten Proben und der ermittelten Ergebnisse ist in Tabelle 23 dargestellt.

TABELLE 23: ÜBERSICHT DER ANALYSIERTEN PROBEN DER DMA MESSUNGEN

Probe	Dien-Anteil [mol%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	Speichermodul bei -20 °C [MPa]	Speichermodul bei 80 °C [MPa]	Abnahme [%]
DMA-1-0	0	44.000	4.600	1.800	61
DMA-2-5	5	48.000	4.900	2.200	55
DMA-3-10	10	48.000	5.000	2.500	50
DMA-4-15	15	43.000	8.200	4.600	44

Wie zu erwarten war zeigen, unabhängig vom Dien-Anteil, alle Proben einen linearen Abfall des Speichermoduls. In Einklang mit der Temperatur fällt unabhängig von der Vernetzungsdichte der Speichermodul in einer DMA Messung linear bis zum T<sub>g</sub> ab. Lediglich die Steigung der Kurven ändert sich mit der Vernetzungsdichte. Hohe Vernetzungsgrade führen dabei zu flacheren Kurvenverlauf als geringe oder keine Vernetzung (149).

Darüber hinaus weisen die Proben DMA-1-0, DMA-2-5 und DMA-3-10 alle einen ähnlichen Speichermodul von ca. 5.000 MPa bei -20 °C auf (Diagramm 18).

Interessant ist hingegen, dass beim höchsten Vernetzungsgrad der Speichermodul um 64% ansteigt. Ein Grund dafür könnte die gezeigte Zunahme des E-Moduls, welche aus Speicher- und Verlustmodul berechnet werden kann, bei steigender Vernetzungsdichte sein (vgl. Kapitel 4.3.2.1).

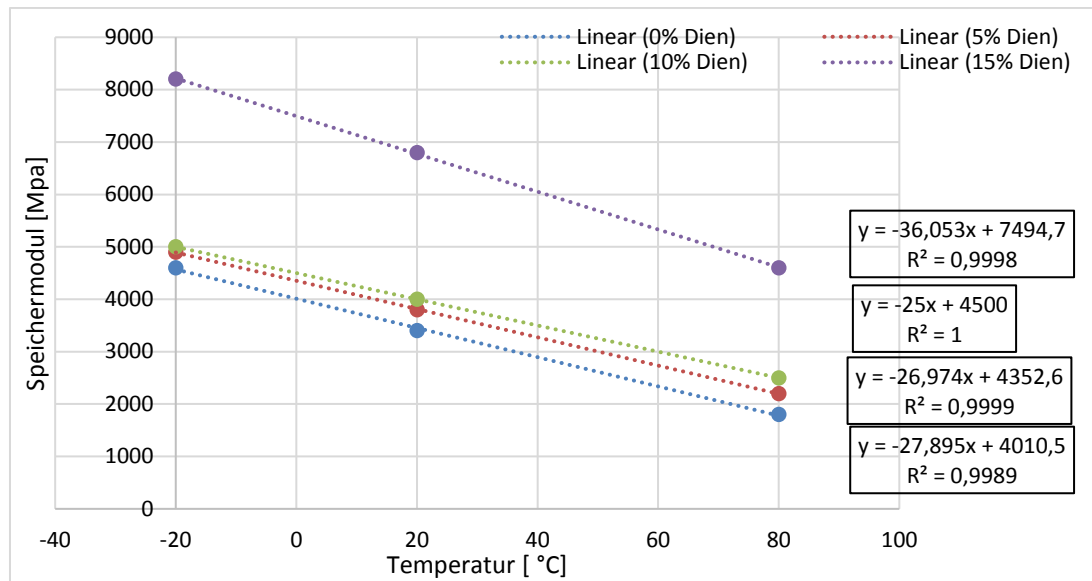


DIAGRAMM 18: VERLAUF DER SPEICHERMODULE AUS DER DMA FÜR EIN THERMISCH REVERSIBLES POLYMER MIT 0%, 5%, 10% UND 15% DIEN-ANTEIL

Um die Abnahme des Speichermoduls in Abhängigkeit von Temperatur und Dien-Anteil besser darstellen zu können, wurden die Speichermodule der vier Proben bei -20 °C in Verhältnis zum Speichermodule bei 80 °C gemessen (Diagramm 19).

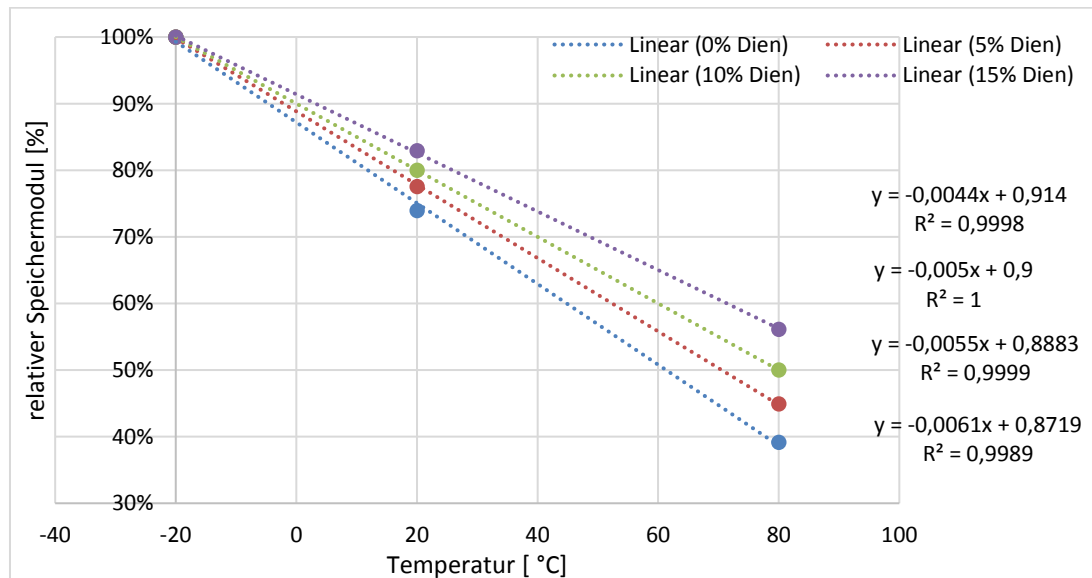


DIAGRAMM 19: RELATIVE ABNAHME DES SPEICHERMODULS AUS DER DMA FÜR EIN THERMISCH REVERSIBLES POLYMER MIT 0%, 5%, 10% UND 15% DIEN-ANTEIL

Erwartungsgemäß zeigt die Probe DMA-1-0 ohne Vernetzer mit 61% die stärkste Abnahme des Speichermoduls und die Probe DMA-4-15 mit dem höchsten Vernetzungsgrad mit 44% die geringste Abnahme. Die relative Abnahme des Speichermoduls zeigt einen linearen Zusammenhang zum Vernetzeranteil. Wird der Dien-Anteil um 5% erhöht nimmt der Speichermodul zwischen -20 °C und 80 °C um ca. 6% weniger ab.

*Fazit: Ein Vorteil von irreversibel vernetzten Duromeren gegenüber Thermoplasten, ist die geringere Abnahme der Steifigkeit bei zunehmender Temperatur. Anhand der gezeigten Ergebnisse kann festgehalten werden, dass auch über Diels-Alder reversibel vernetzte Systeme mit steigendem Vernetzungsgrad sowohl die Steifigkeit des Materials bei niedrigen Temperaturen als auch bei erhöhten Temperaturen positiv beeinflusst werden. Das thermisch reversibel vernetzte Polymer zeigt deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen als ein nicht vernetztes System, wie beispielsweise das Plexiglas 8N. Auch hier konnte das gesetzte Ziel einer verbesserten Wärmeformbeständigkeit bis zur Glasübergangstemperatur erreicht werden.*

## 4.5 Bestimmung des Wirkungsgrades der Diels-Alder-Reaktion

Die Hin- und Rückreaktion zwischen dem Dien und dem Dienophil konnte durch die Literatur und durch rheologische Analysen nachgewiesen werden. Eine Quantifizierung, wie viele Bindungen wieder geschlossen werden, ist so nicht möglich. Ein erster Versuch den Reaktionsverlauf über temperierte spektroskopische Analysen (IR und Raman) direkt sichtbar zu machen scheiterte, da die aufgenommenen Spektren zwischen geöffneten und geschlossenen Zustand nur minimale Unterschiede aufwiesen und keine verlässliche Auswertung zuließen. Auch chromatographische Analyseverfahren wie eine Hochtemperatur-GPC waren für die vernetzten Systeme nicht erfolgreich, da die Polymere erst bei höheren Temperaturen über der Gelpunkt-Temperatur löslich wurden.

Der Wirkungsgrad der Diels-Alder Reaktion, also der Anteil an tatsächlich geschlossenen Bindungen, sollte daher durch indirekte Verfahren wie die Dichtemessung mittels Dilatometer und über die Verschiebung der Gelpunkt-Temperatur ermittelt werden.

### 4.5.1 Ergebnisse der Wirkungsgradbestimmung mittels Dilatometer

Der Vernetzungsgrad eines Polymers kann experimentell beispielsweise über das Quellverhalten (Formel 21) oder über Dehnungs- und Kompressionsmessungen (Formel 22) ermittelt werden.

$$\Delta G_e = \frac{\rho * R * T * V_M * v_B^{\frac{1}{3}}}{M_C} \quad \text{Formel 21}$$

$$G = \frac{\rho * R * T}{M_C} \quad \text{Formel 22}$$

Bei der Bestimmung über den Quellungsgrad wird nach der Theorie von Flory und Huggins die Vernetzungsdichte (oder genauer das Molekulargewicht einer Netzbogenlänge  $M_C$ ) über das Gibb'sche freie Volumen ( $\Delta G_e$ ) berechnet (150)·(151). Nach der elementaren Netzwerktheorie von Gauß kann die Vernetzungsdichte auch über den Schubmodul ( $G$ ) bestimmt werden. Die Methoden zeigen beide einen direkten Zusammenhang zwischen dem Vernetzungsgrad und der

Dichte des Polymers. Es ist bekannt, dass die Dichte eines chemisch identischen Polymers unter anderem durch das freie Volumen zwischen den Polymerketten beeinflusst wird. Dieser lineare Zusammenhang wird beispielsweise bei der Bestimmung der Kristallinität von Thermoplasten ausgenutzt, da die kristallinen Phasen durch die engere Packung eine höhere Dichte aufweisen als die amorphen Phasen (152). Ebenso steigt die Dichte von Duromeren ausgehend von der Monomer-Mischung bis zum vollständig gehärteten Polymernetzwerk mit steigendem Vernetzungsgrad an.

Die Dichte bietet dementsprechend die Möglichkeit, eine qualitative Abschätzung der Vernetzungsdichte für thermisch reversible Polymere mit unterschiedlichem Vernetzer-Anteil vorzunehmen. Dazu wurden Dilatometer-Messungen an Polymeren mit identischem Ausgangsmolekulargewicht (ca. 10.000 g/mol) aber unterschiedlichen Dien-Anteilen von 0 mol%, 5 mol%, 10 mol% und 15 mol% durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung im Dilatometer auf eine Temperatur von 185 °C für 30 Minuten erhitzt und mit der prozesstechnisch geringsten Abkühlrate von ca. 2K/min abgekühlt, um dem System die maximale Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtszustands zu geben.

Im Dilatometer wurden zunächst die Anfangsdichten (Diagramm 20) bei RT bestimmt, anschließend eine Temperatur von 200 °C zur erneuten Öffnung des Netzwerkes angelegt und mit der prozesstechnisch schnellsten Kühlrate von 5 K/min wieder geschlossen. Anschließend wurde die Dichte am Ende der Messung (Diagramm 20) bestimmt und die Volumenexpansion (Diagramm 21) ermittelt. Die genauen Parameter können dem experimentellen Teil (vgl. Kapitel 8.1) entnommen werden. Alle Ergebnisse sind zur Übersicht in Tabelle 24 dargestellt.

TABELLE 24: ERGEBNISSE DER DICHTEMESSUNGEN MITTELS DILATOMETER FÜR POLYMERE MIT 0% BIS 15% DIEN-ANTEIL

Probe	Dien-Anteil [mol.%]	Anfangs-dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	s [g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte nach Aufheizung und Kühlung [g/cm <sup>3</sup> ]	s [g/cm <sup>3</sup> ]	Volumen-expansion [%]	s [%]
D-1	0	1,140	0,005	1,131	0,003	0,77	0,23
D-2	5	1,163	0,007	1,142	0,005	1,81	0,43
D-3	10	1,176	0,011	1,145	0,001	2,67	0,06
D-4	15	1,192	0,013	1,145	0,004	3,97	0,30



Wie erwartet zeigt Diagramm 20 einen Anstieg der Anfangsdichte mit zunehmenden Vernetzungs-Anteil. Ähnlich wie bei teilkristallinen Thermoplasten ist der Verlauf linear. Im Vergleich zu der nicht vernetzten Probe nimmt die Dichte zur Probe mit dem höchsten Dien-Anteil um 5% zu. Da die Proben abgesehen vom unterschiedlichen Vernetzer-Anteil chemisch identisch aufgebaut sind, ist der Anstieg der Dichte auf einen Anstieg des Vernetzungsgrades zurückzuführen.

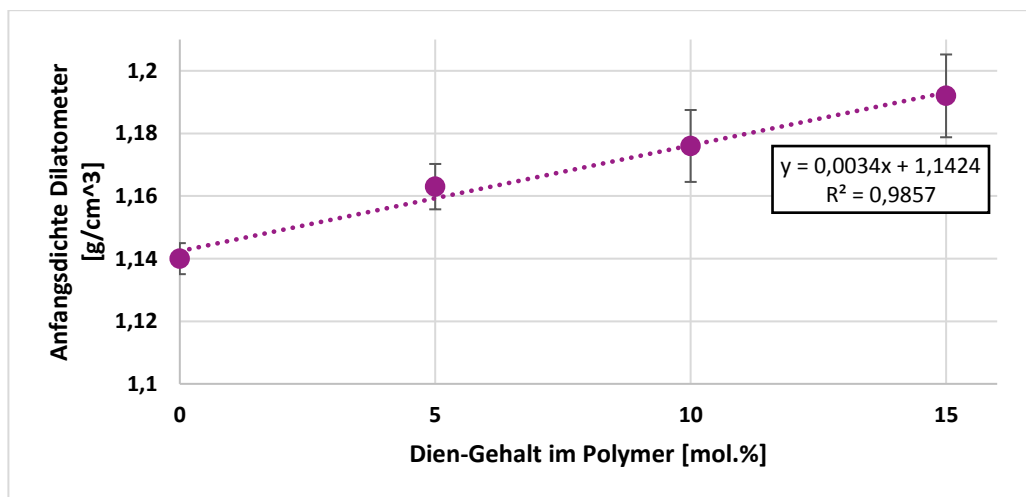


DIAGRAMM 20: ERGEBNISSE DER DICHEMESSUNG IN ABHÄNGIGKEIT VOM DIEN-ANTEIL UND DER ABKÜHLGESCHWINDIGKEIT

Nach der erneuten Aufheizung und anschließender Kühlung mit 5 K/min, zeigen alle Proben eine geringere Dichte als zu Beginn der Messung. Das Verhältnis der Anfangs- und Enddichte ergibt die Volumenexpansion der Proben (Diagramm 21). Die nicht vernetzte Probe zeigt eine Volumenexpansion von 0,77%. Da in diesem Fall keine Vernetzung stattfinden kann und die Morphologie des Polymers amorph ist, wird der Dichteunterschied durch die Relaxation von Eigenspannungen oberhalb der Glasübergangstemperatur hervorgerufen und führt zu einer Dichteabnahme von 0,009 g/cm³.

Erstaunlich ist, dass die vernetzten Proben unabhängig vom Vernetzer-Anteil alle eine ähnliche Dichte nach der erneuten schnelleren Abkühlung zeigen. Da hier über die Dichte eine Abschätzung der Vernetzungsdichte vorgenommen wird, bedeutet dies, dass alle Proben mit Diels-Alder-Funktionalisierung nach einer erneuten schnelleren Abkühlung eine ähnliche Vernetzungsdichte aufzeigen.

Die Volumenexpansion nimmt dementsprechend mit steigendem Dien-Anteil zu. Neben der Relaxation von Eigenspannungen ist die Dichteänderung vorwiegend durch einen geringeren Vernetzungsgrad nach der schnellen Kühlung im Vergleich zum Ausgangszustand zu begründen. Es wird vermutet, dass bei schneller Kühlung der drei Proben nicht alle Vernetzungspunkte erneut ausgebildet werden.

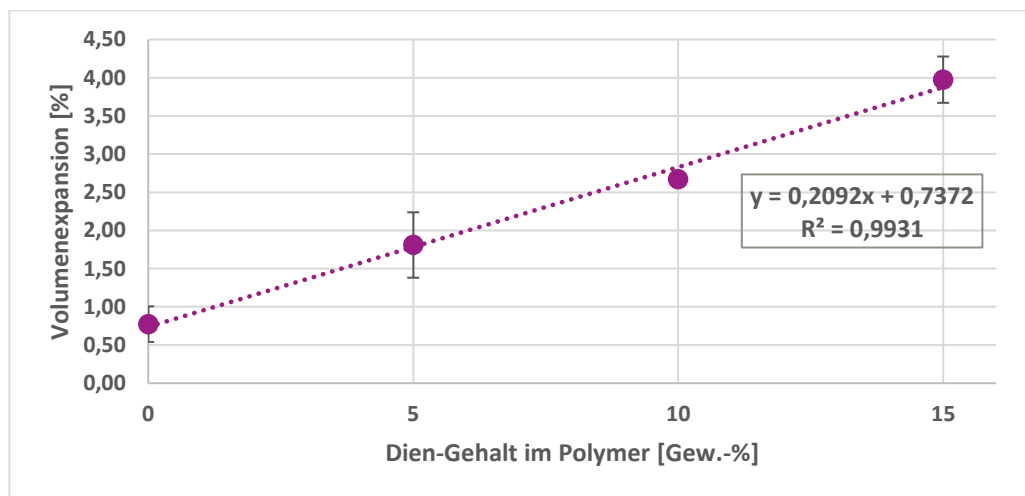


DIAGRAMM 21: VOLUMENEXPANSION NACH DER ÖFFNUNG DES POLYMERNETZWERKES UND ANSCHLIEßENDER SCHLIEßUNG IN ABHÄNGIGKEIT VOM DIEN-ANTEIL

Um den Wirkungsgrad der Rückreaktion ermitteln zu können, muss die Dichte im Zustand einer vollständigen Vernetzung und im rein thermoplastischen Zustand bestimmt werden. Die Dichte des reinen Thermoplasten ist über die Probe ohne Diels-Alder-Funktionalitäten (D-1) ablesbar und beträgt 1,131 g/cm<sup>3</sup>.

Es wird vereinfacht angenommen, dass die Proben (D-2 bis D-4) vor der erneuten Erwärmung im vollständig vernetzten Zustand vorliegen. Zur Abschätzung des Vernetzungsgrades wird die gemessene Dichteänderung durch eine Relaxation der Eigenspannungen von 0,009 [g/cm<sup>3</sup>] bei 0% Dien auch für die anderen Proben angenommen und von den Anfangsdichten abgezogen, da nur der Einfluss auf die Dichte durch einen geänderten Vernetzungsgrad ermittelt werden soll. Es ergeben sich die folgenden Dichten:

TABELLE 25: ÜBERSICHT DER KORRIGIERTEN DICHTEN ZUR ABSCHÄTZUNG DES WIRKUNGSGRADES DER DIELS-ALDER REAKTION NACH ERNEUTER TEMPERATURBELASTUNG

Probe	Dien-Anteil [mol.%]	Dichte bei 0% Vernetzung abzüglich Relaxationskorrektur [g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte bei vollständiger Vernetzung abzüglich Relaxationskorrektur [g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte nach Aufheizung und Kühlung [g/cm <sup>3</sup> ]
D-1	0	1,131	-	1,131
D-2	5	-	1,154	1,142
D-3	10	-	1,167	1,145
D-4	15	-	1,183	1,145

Über den oben dargestellten linearen Zusammenhang zwischen Vernetzungsgrad und Dichte kann der Wirkungsgrad der Rückreaktion interpoliert werden. Dabei wird das Verhältnis aus der Dichtedifferenz zwischen 0% und 100% Vernetzung und der Differenz der Dichte bei 0% Vernetzung und der Dichte nach der erneuten Temperaturbelastung herangezogen. Zum besseren Verständnis ist die Berechnung für Probe D-2 beispielhaft hier folgend dargestellt.

TABELLE 26: BEISPIEL RECHNUNG DES INTERPOLIERTEN WIRKUNGSGRADES FÜR PROBE D-2 AUS DEN DICHTEDIFFERENZEN

	Dichte	Umsatz der Diels-Alder-Reaktion
Dichte bei 0% Vernetzung	1,131 g/cm <sup>3</sup>	0%
Dichte bei 100% Vernetzung	1,154 g/cm <sup>3</sup>	100%
$\Delta$ Dichte (0% - 100%)	0,023 g/cm <sup>3</sup>	100%
Dichte nach Aufheizung und Kühlung	1,142 g/cm <sup>3</sup>	-
$\Delta$ Dichte 0% -X%	0,011 g/cm <sup>3</sup>	-
$\frac{\Delta \text{ Dichte (0\% - X\%)}}{\Delta \text{ Dichte (0\% - 100\%)}} * 100$	$\frac{0,011 \text{ g/cm}^3}{0,023 \text{ g/cm}^3} * 100$	<b><u>49%</u></b>

Anhand der getroffenen Annahmen ergibt sich nach der Interpolation der Dichtedifferenzen ein Umsatz der erneut ausgebildet Diels-Alder-Paare von 49% bei 5% Dien-Anteil. Die Wirkungsgrade für die Proben mit 10% (D-3) bzw. 15% (D-4) Dien sind in Tabelle 27 dargestellt und sinken auf 39 % (D-3) bzw. 27 % (D-4) ab.

TABELLE 27: INTERPOLIERTE WIRKUNGSGRAD DER DIELS-ALDER-REAKTION NACH ERWÄRMUNG UND KÜHLUNG MIT 5K/MIN

Probe	Dien-Anteil [mol.%]	$\Delta$ Dichte 0% - 100% [g/cm <sup>3</sup> ]	$\Delta$ Dichte 0% - X% [g/cm <sup>3</sup> ]	Interpolierter Wirkungsgrad [-]
D-2	5	0,023	0,011	<u>0,49</u>
D-3	10	0,036	0,014	<u>0,39</u>
D-4	15	0,052	0,014	<u>0,27</u>

Der Wirkungsgrad nimmt mit steigendem Dien-Anteil ab. Dies kann zum einen durch den schnelleren Übergang in den Gelzustand bei höher Funktionalität (vgl. Kapitel 4.5.2.1) erklärt werden, da das System schon bei höheren Temperaturen in den festen Zustand übergeht. Die Beweglichkeit der Ketten nimmt infolgedessen ab und die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Reaktionspartner aufeinander treffen, sinkt. Zum anderen, kann die höhere Konzentration des MXBI's die Wahrscheinlichkeit der in Kapitel 4.1 beschriebenen Nebenreaktion (Homopolymerisation) des MXBI's erhöhen und die Anzahl der zur Verfügung stehenden Diels-Alder-Paare und somit den Wirkungsgrad herabsetzen.

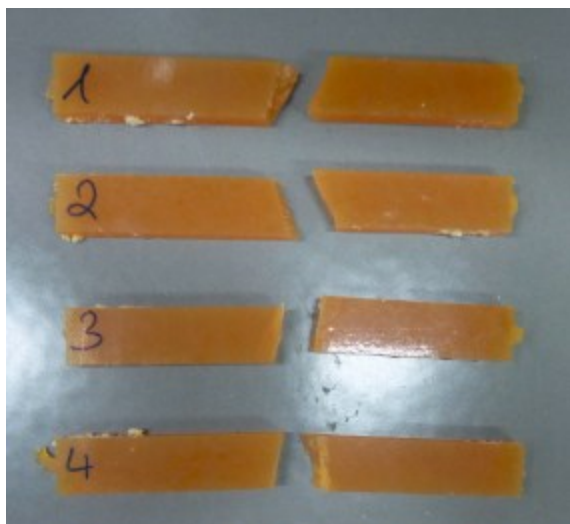


ABBILDUNG 39: PRÜFKÖRPERN AUS EINEM POLYMER MIT 2,5 MOL% MXBI NACH EINER TEMPERATURBELASTUNG VON 220 °C FÜR 60 MINUTEN

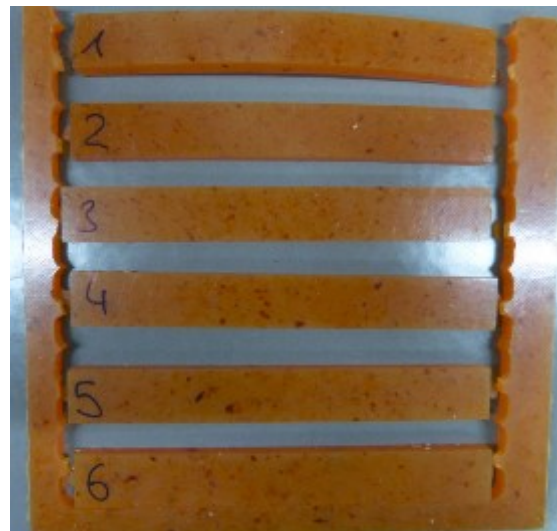


ABBILDUNG 40: PRÜFKÖRPER AUS EINEM POLYMER MIT 7,5 MOL% MXBI NACH EINER TEMPERATURBELASTUNG VON 220 °C FÜR 60 MINUTEN

Nach längerer Temperaturbelastung kann mit steigendem MXBI-Anteil zunehmend kleine deutlich dunkler gefärbte Partikel beobachtet werden und unterstützen die aufgestellte These.

*Fazit Wirkungsgrad der Diels-Alder-Reaktion: Anhand der ermittelten Daten kann eindeutig ein Zusammenhang zwischen eingesetzten Diels-Alder-Funktionalitäten und der Dichte festgestellt werden. Über die Interpolation der ermittelten Dichten ergeben sich Wirkungsgrade zwischen 0,49 und 0,27. Folglich sinkt in Relation zum eingesetzten Dien-Anteil die Anzahl der erneut ausgebildeten Diel-Alder-Paare. Die Reaktion ist dementsprechend abhängig von der zur Verfügung stehenden Reaktionszeit und somit vor allem abhängig von der Kühlrate in einem Herstellungsprozess.*

*In den Kapiteln 4.3.2 bzw. 4.3.2.1 konnten gezeigt werden, dass mit steigendem Dien-Anteil und steigendem Molekulargewicht die mechanischen Eigenschaften zunehmen. Berücksichtigt man die Ergebnisse aus der Dilatometrie empfiehlt es sich, ein hohes Molekulargewicht mit geringem Dien-Anteil einzustellen, da über das hohe Molekulargewicht gute mechanische Eigenschaften ermöglicht werden, die inverse Gelpunkt-Temperatur aufgrund der geringeren Funktionalität niedrig gehalten werden kann.*

#### **4.5.2 Einfluss der Funktionalität auf die thermischen Eigenschaften**

Um die ermittelten Wirkungsgrade aus dem Dilatometer zu bestätigen, soll ein Vergleich der experimentell im Rheometer bestimmten Gelpunkte mit den theoretischen Gelpunkten aus der Flory-Stockmeyer-Beziehung durchgeführt werden. Dazu benötigt es einer genauen Kenntnis des im Kapitel 2.3ff. dargestellten Gleichgewichts zwischen Dien und Dienophil.

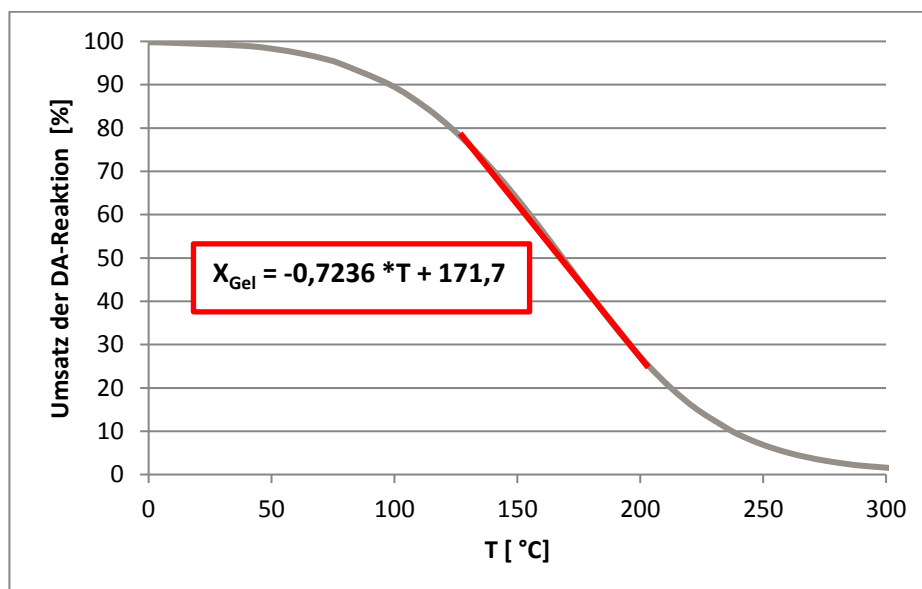
Prof. Michelle Coote hat für die Diels-Alder-Reaktion zwischen FuMA und MXBI mit den von ihr durchgeführten Berechnungen (13) an den niedermolekularen Modellverbindungen die folgenden temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten berechnet, die streng genommen nur für die ersten Reaktionen und aufgrund der Vernachlässigung der entropischen Einflüsse auch nur für niedermolekulare Systeme gelten (s. Tabelle 28).

TABELLE 28: GLEICHGEWIKTSKONSTANTEN AUS DEN AB-INITIO RECHNUNGEN AM MODELLSYSTEM FUMA/MXBI DURCH PROF. M. COOTE (13)

lg K	Temperatur °C
5,70	0,00
4,60	25,00
3,50	50,00
1,90	100,00
0,70	150,00
-0,30	200,00
-1,10	250,00

Durch die Verbindung dieser Umsatz-Temperatur-Beziehung mit dem kritischen Umsatz für die **inverse Gelbildung** (lies: eine Gelbildung, die bei Absenken der Temperatur zum Molekulargewichtsaufbau und zur Vernetzung führt) kann damit eine Beziehung zwischen Gelbildung, Umsatz, und Funktionalität der Komponenten hergestellt werden.

TABELLE 29: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEM UMSATZ DER DA-REAKTION UND DER TEMPERATUR AUF BASIS DER AB-INITIO-RECHNUNGEN MIT ANGABE DES LINEAREN BEREICH ZWISCHEN 125 °C UND 200 °C



Der besonders relevante annähernd lineare Bereich zwischen ca. 125 °C und 200 °C kann durch die im Diagramm dargestellte Formel beschrieben werden. Über diesen Zusammenhang kann

durch den Vergleich der theoretischen Gelpunkte mit denen im Rheometer bestimmten Gelpunkten eine scheinbare Funktionalität der angesetzten Proben ermittelt werden. Das Verhältnis zwischen der Funktionalität bei 100% Umsatz und der scheinbaren Funktionalität ergibt den Wirkungsgrad der Reaktion bei erneuter Erwärmung und Kühlung im Rheometer.

#### 4.5.2.1 Einfluss der Funktionalität auf den Gelpunkt

Für die rheologischen Analysen wurden 14 Proben (G1-G14) angesetzt. Die Molekulargewichte liegen in einem Bereich zwischen 10.700 g/mol bis 48.000 g/mol, der Dien-Anteil zwischen 5% und 10%. Die resultierenden Funktionalitäten zwischen 4,2 und 20,7. Im Rheometer konnten Gelpunkte zwischen 100 °C und 184 °C ermittelt werden (s. Tabelle 30).

TABELLE 30: ÜBERSICHT DER THEORETISCHEN UND EXPERIMENTELLEN GELPUNKT-TEMPERATUREN IN ABHÄNGIGKEIT DER FUNKTIONALITÄT

Bezeichnung	Molekulargewicht Mn [g/mol]	Anteil Dien [mol%]	Funktionalität [-]	Gelpunkt Rheologie [ °C]
G-1	11300	5	4,2	100
G-2	10700	10	7,5	133
G-3	11300	10	7,9	130
G-4	29600	5	11,0	156
G-5	16400	10	11,4	160
G-6	18200	10	12,7	154
G-7	18900	10	13,2	163
G-8	22100	10	15,4	170
G-9	22900	10	16,0	162
G-10	24300	10	17,0	167
G-11	48400	5	17,9	184
G-12	26000	10	18,1	173
G-13	29500	10	20,6	171
G-14	29600	10	20,7	176

Anhand der Formel von Flory und Stockmeyer kann der theoretische Umsatz in Abhängigkeit von der Funktionalität für die Probe G1 bis G14 bestimmt werden.

$$X_{Gel,theoretisch} = [(f_e - 1)]^{-0,5}$$

Formel 23

Der experimentelle Umsatz am Gelpunkt ( $X_{\text{Gel, experimentell}}$ ) kann durch die lineare Funktion aus dem berechneten Gleichgewicht aus den experimentell bestimmten Gelpunkten ermittelt werden (Formel 24).

$$X_{\text{Gel, experimentell}} = -0,7236 * T_{\text{Gel, experimentell}} + 171,69 \quad \text{Formel 24}$$

Die experimentellen und theoretischen Gelpunkte sind in Tabelle 31 dargestellt.

TABELLE 31: VERGLEICH DER THEORETISCHEN UND DER EXPERIMENTELL ERMITTELTEN UMSÄTZE AM GELPUNKT

Bezeichnung	$X_{\text{Gel, theoretisch}}$	$X_{\text{Gel, experimentell}}$	$\Delta X_{\text{Gel, theoretisch - experimentell}}$
	[%]	[%]	[%]
G-1	56,0	99,2	43,2
G-2	39,3	75,4	36,0
G-3	38,1	77,5	39,4
G-4	31,7	58,7	27,0
G-5	30,9	55,8	24,9
G-6	29,2	60,2	30,9
G-7	28,6	53,6	25,0
G-8	26,3	48,6	22,3
G-9	25,8	54,4	28,5
G-10	25,0	50,7	25,7
G-11	24,3	38,4	14,1
G-12	24,1	46,4	22,3
G-13	22,6	47,9	25,3
G-14	22,6	44,2	21,7

Die theoretischen und experimentellen Gelpunkte unterscheiden sich um bis zu 43% (Probe G1). Grundsätzlich ist eine stärkere Abweichung bei kleineren Funktionalitäten erkennbar (G1, G2 und G3). Der Grund ist die getroffene Vereinfachung in Formel 24, bei der nur der lineare Bereich ab einer Temperatur von 130 °C berücksichtigt wurde. Unterhalb von 130 °C nimmt die Steigung der Funktion ab und ist nicht mehr linear. Für alle anderen Proben (G4 bis G14) liegt die Differenz zwischen theoretischem und experimentellem Umsatz am Gelpunkt im Bereich von 25%. Nur Probe G-11 mit dem höchsten Molekulargewicht und dem höchsten Gelpunkt weicht mit einer Differenz von 14% davon ab. Auch hier liegt die Probe im Grenzbereich der angenommenen Funktion zur Berechnung der theoretischen Gelpunkte. Die



Abweichung wird auch hier darauf zurückgeführt, dass die Modellfunktion nicht mehr gültig ist, da die Funktion in einen nicht vollständig linearen Bereich übergeht.

Aus  $X_{\text{Gel, experimentell}}$  kann durch umstellen von Formel 23 die scheinbare Funktionalität ( $f_{\text{e, experimentell}}$ ) berechnet werden.

$$f_{\text{e, experimentell}} = \left[ \frac{1}{X_{\text{Gel, experimentell}}/100} \right]^2 + 1 \quad \text{Formel 25}$$

Über das Verhältnis von  $f_{\text{e}}$  zu  $f_{\text{e, experimentell}}$  kann der Wirkungsgrad der Reaktion abgeschätzt werden, da  $f_{\text{e}}$  die Zahl der theoretisch möglichen Bindungen angibt und  $f_{\text{e, experimentell}}$  die tatsächlich geschlossenen Bindungen.

$$\text{Wirkungsgrad} = \frac{f_{\text{e, experimentell}}}{f_{\text{e}}} * 100\% \quad \text{Formel 26}$$

Die Funktionalitäten welche sich aus den Einwaagen ergeben ( $f_{\text{e}}$ ) und die nach Formel 25 berechneten scheinbaren Funktionalitäten, sowie die resultierenden Wirkungsgrade sind in Tabelle 32 dargestellt.

TABELLE 32: BERECHNETER WIRKUNGSGRAD DER DIELS-ALDER-REAKTION AUS DER THEORETISCHEN FUNKTIONALITÄT UND DER EXPERIMENTELLEN FUNKTIONALITÄT

Bezeichnung	Funktionalität $f_{\text{e, theoretisch}}$	Funktionalität $f_{\text{e, experimentell}}$	Wirkungsgrad
	[-]	[-]	[%]
G-1	4,2	2,0	48
G-2	7,5	2,8	37
G-3	7,9	2,7	34
G-4	11,0	3,9	36
G-5	11,4	4,2	37
G-6	12,7	3,8	30
G-7	13,2	4,5	34
G-8	15,4	5,2	34
G-9	16,0	4,4	27
G-10	17,0	4,9	29
G-11	17,9	7,8	43
G-12	18,1	5,6	31
G-13	20,6	5,4	26
G-14	20,7	6,1	30

Die Wirkungsgrade liegen in einen Bereich zwischen 48% und 26%. Anhand dieser Ergebnisse wird nur jede dritte bis jede zweite mögliche Vernetzung zwischen zwei Polymerketten gebildet. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen aus der Dilatometrie, wo Wirkungsgrade zwischen 49% und 27% ermittelt wurden. Die Proben G-1 und G-2 aus der Rheologie und Proben D-1 und D-2 aus der Dilatometrie sind Polymere gleichen Aufbaus. Die Wirkungsgrade sind folgend gegenübergestellt.

TABELLE 33: VERGLEICH DER WIRKUNGSGRAD E AUS DER DILATOMETRIE UND DER RHEOLOGIE DER PROBEN D-1, D-2, G-1 UND G-2

Wirkungsgrad	Dilatometer		Rheometer	
	D-1	D-2	G-1	G-2
	49 %	39 %	48%	38 %

*Fazit Wirkungsgrad der Diels-Alder-Reaktion: Wie bei der Bestimmung der Wirkungsgrade über die Dichte kann anhand der ermittelten Daten auch ein Zusammenhang zwischen eingesetzten Diels-Alder-Funktionalitäten und der inversen Gelpunkt-Temperatur festgestellt werden. Zum Vergleich der beiden Methoden wurden Wirkungsgrade für zwei identische Proben sowohl über die Dichte und die Gelpunkt-Temperatur bestimmt und zeigen eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse.*

## 4.6 Zusammenfassung der Matrixentwicklung und Matrixoptimierung

Thermisch reversible Polymere sind ein in den letzten 20 Jahren in der Chemie und der Materialwissenschaft vielfältiges Thema in der akademischen Forschung. In vielen Fällen zielen die angefertigten Arbeiten auf die Herstellung von selbstheilenden Material und weniger auf die Kombination der Eigenschaften von Thermoplasten und Duroplasten. Die Kombination der Eigenschaften war die Motivation für diese Arbeit, damit die Potentiale von faserverstärkten Materialien, für die Industrie durch effizientere Prozesse und gute Eigenschaften, nutzbar zu machen.

An das zu entwickelnde Material wurden zu Beginn dieser dementsprechend bestimmte Anforderungen gestellt. Zu diesen Anforderungen gehören die in Tabelle 34 gezeigten Zielgrößen.

TABELLE 34: ÜBERSICHT DER GESETZTEN ZIELE UND VERGLEICH DES SOLL- UND IST-ZUSTANDS DER RELEVANTEN ZIELGRÖßEN

Zielgröße	Soll	Ist	Zielerfüllung
Temperaturbereich der Gleichgewichtsreaktion	120 °C – 200 °C	120 °C – 200 °C	Ja
T <sub>g</sub>	> 100 °C	95 °C – 105 °C	Ja
Inverse Gelpunkt-Temperatur	< 185 °C	133 °C – 184 °C	Ja
Radikalische Polymerisation möglich	Ja	Ja	Ja
Morphologie	Amorph	Amorph	Ja
Stimulus	Temperatur	Temperatur	Ja

Mit dem ausgewählten FuMA und MXBI Diels-Alder-Paars und einem Polymer auf Acylat-Basis konnten die gesetzten Anforderungen erfüllt werden. Die Verschiebung des Gleichgewichtszustandes vom duroplastischen in den thermoplastischen Zustand erfolgt über die Temperatur und ist weitestgehend stabil gegenüber andere Stimuli wie dem PH-Wert oder Wasser. Von besonderer Wichtigkeit ist das Materialverhalten in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Anforderungen an die entsprechenden Zielgrößen wie der inversen Gelpunkt-Temperatur oder der Glasübergangstemperatur konnten durch die eingesetzten Monomere, aber vor allem durch das richtige Verhältnis von Molekulargewicht und Anteil der eingesetzten Diels-Alder-Funktionalitäten, erfüllt werden. Mit der rheologischen Bestimmung der Gelpunkt-Temperatur konnte zudem der Wirkungsgrad der Diels-Alder-Reaktion bei erneuter Öffnung und Schließung bei unterschiedlichen Reaktionszeiten ermittelt werden. Bei allen Zielgrößen bildet der Ist-Zustand den Soll-Zustand ab.

Auf dieser Basis wurden weitere Anforderungen formuliert. Bei diesen Anforderungen handelt es sich um konkrete Eigenschaften, die im Einzelfall nicht zwingend alle auch erfüllt werden müssen (s. Tabelle 35).

TABELLE 35: VERGLEICH DER ERZIELTEN ERGEBNISSE FÜR DIE RELEVANTEN KENNGRÖßEN ZWISCHEN DEM OPTIMIERTEN SYSTEM, DEN AUSGANGSSYSTEM UND PLEXIGLAS 8N

Kennwert	Optimiertes thermisch reversibles Polymer Generation 2	Thermisch reversibles Polymer Generation 1	Plexiglas 8N (134) (135)	Ziel-erfüllung
Biegemodul [MPa]	2600-3000	2950	3300	Ja, teilweise
Biegefestigkeit [MPa]	91-107	30	115	Ja, teilweise
Biegedehnung [%]	4,3-5,9	0,7	5,5	Ja
Glasübergangstemperatur [°]	100-103	100	117	Ja
Speichermodul -20 °C	4900-8200	Nicht gemessen	4800	Ja
Speichermodul 80 °C	2200-4600	Nicht gemessen	2000	Ja
Abnahme Speichermodul -20 °C bis 80 °C	44-55	Nicht gemessen	58	Ja
Viskosität bei 185 °C	5.000 – 10.000	5.000	155.000	Ja
Gelpunkt-Temperatur	> 184	170	Kein Gelpunkt	Ja, teilweise
Molekulargewicht	45.000	30.000	80.000	Ja
Dien-Anteil [mol%]	5-15	10	0	Ja

Dennoch war das Ziel, das Material so anzupassen, dass es als reines Polymer die mechanischen Eigenschaften von ähnlichen kommerziell erhältlichen thermoplastischen Kunststoffen zeigt,

aber durch die reversible Vernetzung bisher in einem Kunststoff nicht erzielbare Eigenschaften wie eine geringere Schmelzviskosität oder eine höhere Wärmeformbeständigkeit ermöglicht. Mit der ersten Formulierung („Generation 1“) konnten diese Ziele nicht erreicht werden. Durch eine Erhöhung des Molekulargewichts und einer Variation des Dien- bzw. Dienophil-Anteils konnten die mechanischen Eigenschaften auf ein Niveau mit dem zum Vergleich herangezogenen Plexiglas 8N der Fa. Evonik Industries AG angehoben werden. Die mechanischen Eigenschaften wurden über eine Additivierung mit Schlagzähmodifizier so angepasst, dass der Werkstoff seine maximale Festigkeit im Bereich des Faserversagens zeigt und so der Synergieeffekt zwischen Faser und Polymer optimal ausgenutzt werden kann.

Besonders positiv zu bewerten ist, dass die mechanischen Eigenschaften mit steigender Temperatur weniger abfallen, als beim unvernetzten Plexiglas. Wird die Temperatur weiter erhöht, liegen beide Materialien als Schmelze vor. Aufgrund des kleineren Molekulargewichts zeigt der entwickelte Werkstoff eine deutlich geringere Viskosität. Vor allem in Bezug auf die Herstellung von Composites aus Prepregs, führt die geringe Viskosität zu einer einfacheren Homogenisierung der Grenzflächen und somit zu einer höheren Bauteilqualität.

Auch im Vergleich zu anderen reversiblen Polymernetzwerken in der Entwicklung oder sogar bereits kommerziell erhältlichen Polymernetzwerken für den Einsatz in Composites, können in Bezug auf die angestrebten Anwendungen positive Rückschlüsse gezogen werden. Die Firma Millinda zielt mit ihrem Pliashell Produkt (153) auf ähnliche Anwendungen und ein ähnliches Prinzip der reversiblen Vernetzung. Die reversible Vernetzung wird bei diesem System über eine Trans-Iminisierungs-Reaktion zwischen kommerziell erhältlichen Terephthaldehyd (1), tris(2-aminoethyl)amin (2) und gängigen Diaminen erzeugt. Durch Platzwechselprozesse zwischen den Reaktionspartnern wird bei geringen Temperaturen ein Netzwerk gebildet, bei erhöhten Temperaturen ein lineares Polymer (s. Abbildung 41) (154).

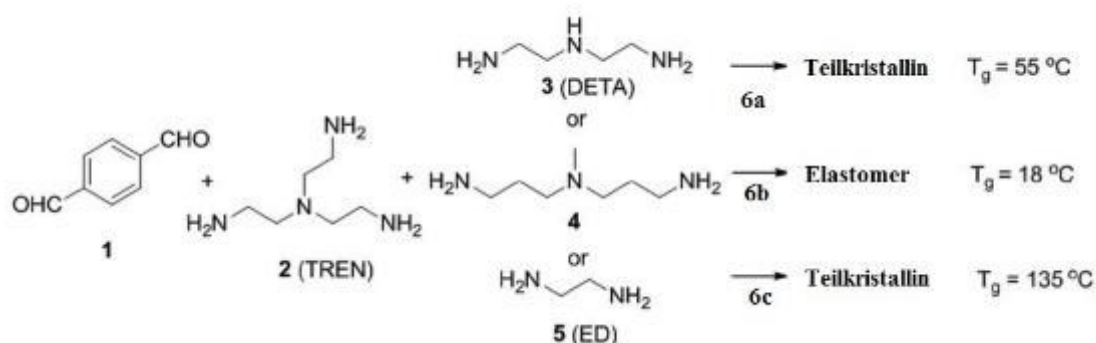


ABBILDUNG 41: REAKTIONSSCHEMA DER IMINBILDUNG DES REVERSIBLEN NETZWERKS DER FA. MILLINDA (154)·(153)

Über den Abstand der Amin-Funktionalitäten können die thermischen Eigenschaften wie die Glasübergangstemperatur und die mechanischen Eigenschaften angepasst werden. Die Eigenschaften der Polyimine (6a, 6b, 6c) aus den drei dargestellten Diaminen sind in Tabelle 36 dargestellt.

TABELLE 36: VERGLEICH DER ZUGEIGENSCHAFTEN UND DER GLASÜBERGANGSTEMPERATUR DER POLYIMINIE DER FA. MILLINDA UND DES OPTIMIERTEN THERMISCH REVERSIBLEN POLYMERS (154)·(153)

Polymer	Zugmodul	Zugfestigkeit	Zudehnung	Tg
	[MPa]	[MPa]	[%]	[°C]
Fa. Millinda - 6a	1000	40	5	55
Fa. Millinda - 6b	130	10	150	18
Fa. Millinda - 6c	960	64	22	135
Optimiertes thermisch reversibles Polymer	$3000 \pm 16$	$70 \pm 8$	$4,9 \pm 0,4$	103

Im Vergleich zu dem in dieser Arbeit entwickelten und optimierten Netzwerk auf Diels-Alder-Basis zeigen alle reversiblen Polyimin-Netzwerke geringere mechanische Eigenschaften. Vor allem die geringen Zugmodule und die hohen Zugdehnungen sind für den Einsatz in Composites z.B. im Automobil oder im Baubereich nicht ausreichend. Zu dem liegen die Glasübergangstemperaturen der Polyimine 6a und 6b deutlich unterhalb der für viele industrielle Anwendungen benötigten  $100\text{ °C}$ .

Ein weiterer Vorteil des in dieser Arbeit entwickelten Materials, ist die Beständigkeit gegenüber Wasser. Imine können hingegen in Anwesenheit von Wasser unter Bildung des Terephthaldehyd hydrolysiert werden (s. Abbildung 42) (155).

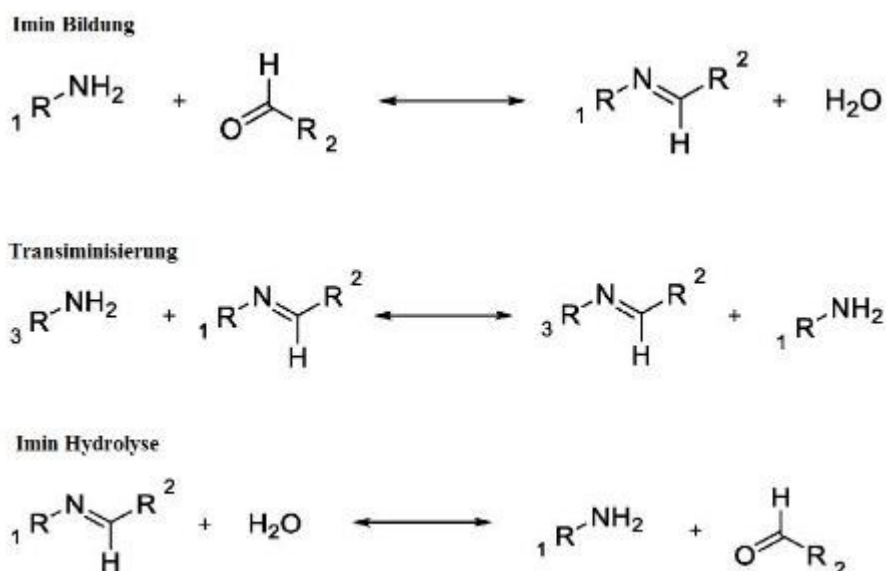


ABBILDUNG 42: REAKTIONSSCHEMA DER IMIN-BILDUNG, DER TRANSIMINISIERUNG UND DER IMIN-HYDROLYSE (155)

Das Polymernetzwerk wird in Gegenwart von Wasser aufgebrochen. Der Internetauftritt der Firma Millinda zeigt ein Video, in dem dieser Effekt beobachtet werden kann (156). Probleme können folglich beim Einsatz in Außenanwendungen auftreten. Das Material zeigt hingegen enormes Potential in Bezug auf seine Recyclingfähigkeit.

Weitere Ansätze sind beispielsweise die von Ludwik Leibler am Centre National de Recherche Scientifique entwickelten Vitrimere (157) (158) oder die vom Cidetec San Sebastian entwickelten dynamischen Epoxy-Amin-Systeme (s. Abbildung 43) (159).

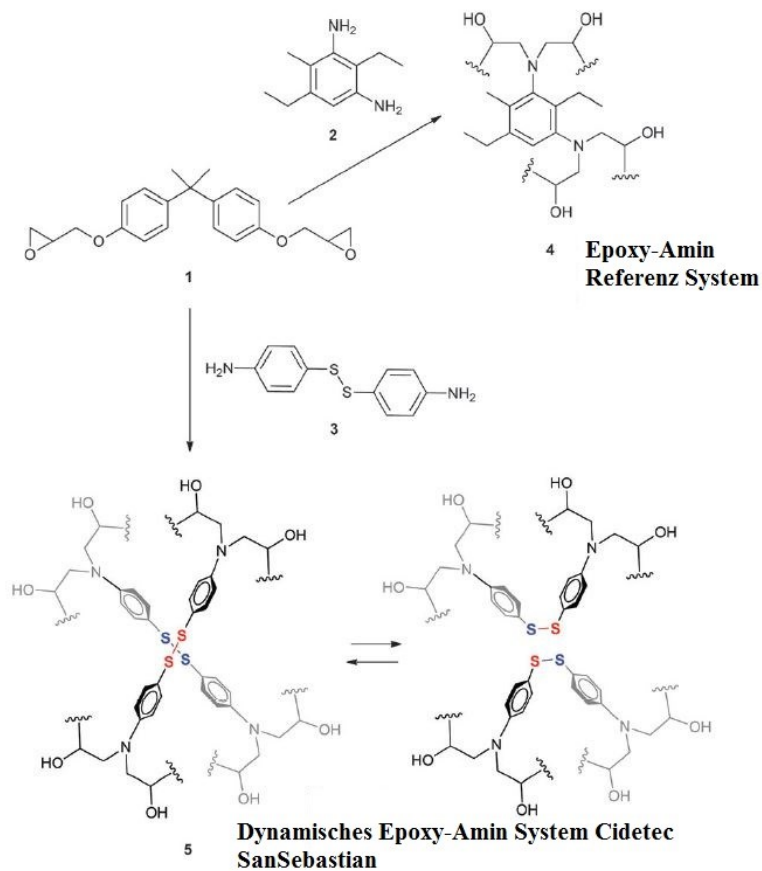


ABBILDUNG 43: REAKTIONSVERLAUF DES DYNAMISCHEN NETZWERKES ZUM AUF- UND ABBAU DER THIOLBRÜCKEN (159)

Beide Systeme basieren auf einem dynamischen Gleichgewicht, in dem die Anzahl der Vernetzungsstellen konstant bleibt. Bei niedrigen Temperaturen zeigen diese Systeme duroplastische Eigenschaften. Bei hohen Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur werden die Materialien flexibel. Da das Gleichgewicht zwischen gebunden und nicht gebundenen Vernetzungsstellen unabhängig von der Temperatur konstant bleibt und nur die Geschwindigkeit der Platzwechsel zunimmt, schmilzt das Material nicht im klassischen Sinne. Erst wenn das Material mechanisch belastet wird, werden Platzwechselprozesse durch die Verschiebung der Polymerketten ermöglicht und das Material verhält sich wie eine thermoplastische Schmelze (159)·(160).

Bei dem vom Cidetec entwickelten dynamischen Epoxy-Amin-System basieren die Platzwechselprozesse auf den sich dynamisch bildenden und wieder öffnenden Thiolbrücken. Die Beständigkeit gegenüber Wasser, ist in diesem Zusammenhang als besser zu bewerten als



das System der Fa. Millinda. Dieses Material soll als selbstheilender und recyclebarer faserverstärkter Kunststoff eingesetzt werden. Bei der Herstellung von Prepregs kann es dabei zu Problemen bei der Filmbildung des Materials kommen, da das Material nicht als Schmelze vorliegt und einem mechanischen Zwang zur Filmbildung benötigt. Darüber hinaus werden bei der Herstellung der Lamine Temperaturen über 200 °C und Drücke größer 100 bar benötigt und erfüllen nicht die in dieser Arbeit gesetzten Anforderung an das neue Material. Über die mechanischen Eigenschaften ist nichts bekannt.

Alle gezeigten reversiblen Systeme ermöglichen die Kombination von thermoplastischen und duroplastischen Eigenschaften. Im Detail unterscheiden sich die Systeme zum Teil erheblich. Das Polyimin der Fa. Millinda zeigt ein großes Recycling Potential. Das Cidetec konnte mit dem dynamischen Epoxy-Amin-System beeindruckende Erfolge im Bereich der selbstheilenden Materialien erzielen und ist zudem deutlich Beständiger gegenüber Wasser als das Millinda System. Zudem zielen alle Systeme auf einen Einsatz in faserverstärkten Kunststoffen ab. Allerdings erfüllt keins der dargestellten alternativen reversibel vernetzbaren Systeme alle in dieser Arbeit festgelegten Anforderungen erfüllen.

Das entwickelte und optimierte thermisch reversible Polymernetzwerk auf Diels-Alder-Basis erfüllt als einziges Material die gesetzten Anforderungen. Die mechanischen Eigenschaften konnten auf den Einsatz in Composites gezielt eingestellt werden. Die Wärmeformbeständigkeit konnte im Vergleich zum Plexiglas deutlich erhöht werden und auch die Viskosität in der Schmelze bei der gewünschten Verarbeitungstemperatur von 185 °C ist geringer. Im zweiten Teil dieser Arbeit soll auf Basis dieses Systems ein neuer Herstellungsprozess entwickelt werden. Auch hier ist einer der Ansprüche dieser Arbeit, den erzielten Vorteil der schaltbaren Eigenschaften in allen Verarbeitungsschritten gezielt auszunutzen.

## 5. Entwicklung und Charakterisierung einer neuen Prozesskette zur Herstellung von FVK Bauteilen aus neuartigen thermisch reversiblen Polymernetzwerken

Ein Grundsatz dieser Arbeit ist es mit dem thermisch reversibel vernetzbaren Polymersystems die Vorteile von Thermoplasten und Duroplasten zu vereinen. In den vorherigen Kapiteln konnte bei der Matrixentwicklung bereits nachgewiesen werden, dass durch die DA-Verknüpfungen von linearen Polymerketten die guten thermischen Eigenschaften der Thermoplasten und zeitgleich die gute Witterungs- und Chemikalienbeständigkeit von Duroplasten zu erzeugen. Auch die mechanischen Analysen zeigen ein positives Bild. Der Grundsatz soll allerdings auch für den gesamten Herstellungsprozess, also von der Imprägnierung des Fasermaterials bis zum fertigen Bauteil, gelten. Einige Anforderungen sind in Tabelle 37 dargestellt.

TABELLE 37: ÜBERSICHT DER PROZESSTECHNISCHEN ANFORDERUNGEN FÜR DIE PROZESSSCHRITTE IMPRÄGNIERUNG, BAUTEILHERSTELLUNG UND MULTIMATERIAL-ANSATZ

Prozessschritt	Anforderungen
<b>Imprägnierung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Die Viskosität soll einen Grenzwert von 1000 mPas nicht überschreiten, um eine einfache Imprägnierung zu gewährleisten</li> <li>• Während der Imprägnierung soll keine zeitaufwendige Härtingsreaktion stattfinden</li> <li>• Die Matrix soll im getrockneten Zustand im Prepreg bereits vernetzt vorliegen, um eine hohe Lagerstabilität bei Raumtemperatur zu zeigen</li> <li>• Die Imprägnierung soll schneller verlaufen als bei duroplastischen Systemen</li> <li>• Die Imprägnierung soll bei geringeren Temperaturen verlaufen als bei thermoplastischen Systemen</li> </ul>
<b>Bauteilherstellung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Die Zykluszeit soll einen Grenzwert von 180 Sekunden nicht überschreiten</li> <li>• Das Bauteil soll über vergleichbare mechanische Eigenschaften verfügen, wie duroplastische Composites</li> </ul>
<b>Multimaterialansatz</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Das Polymer soll eine gute Anbindung an andere Materialien wie Metalle und vor allem thermoplastische Spritzgussmassen ermöglichen</li> </ul>

Um diese Anforderungen erfüllen zu können, soll im Folgenden ein neues Konzept zur Herstellung von Faserverbunden entwickelt werden. Sowohl die Erscheinungsform der Matrix wird angepasst, als auch die einzelnen Prozessschritte. Die Prozesskette ist schematisch in (Abbildung 44) dargestellt.

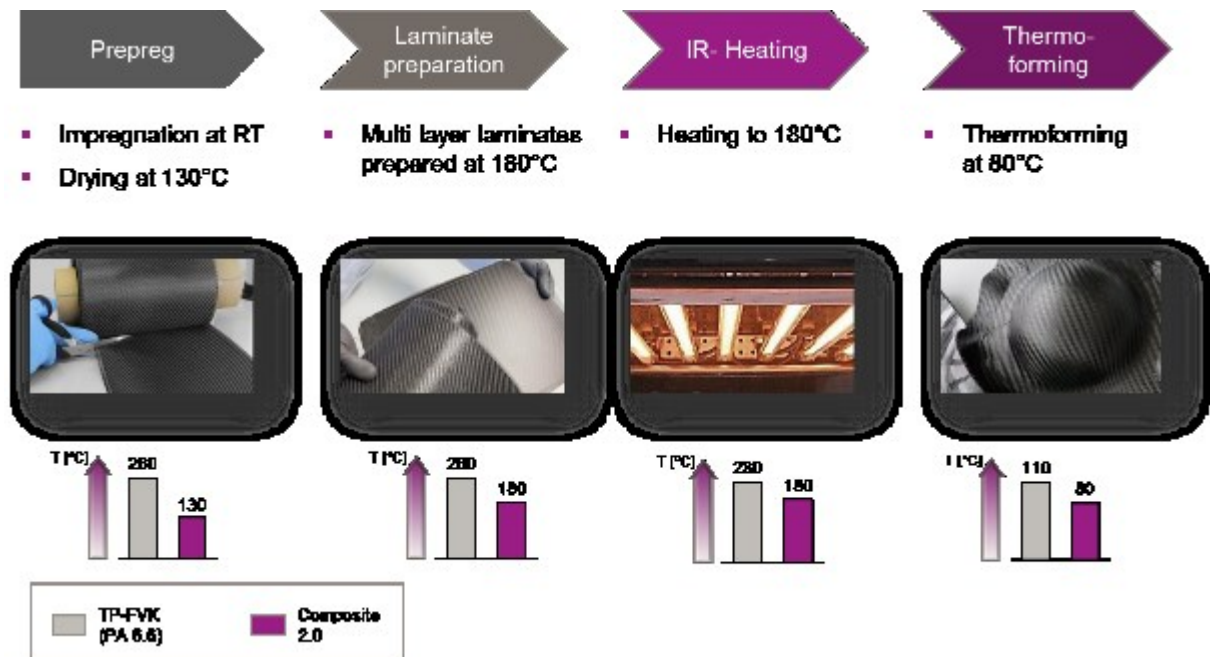


ABBILDUNG 44: PROZESSKETTE DER LAMINATHERSTELLUNG AUS DEM PREPREG SYSTEM

## 5.1 Beschichtungsanlage und Beschichtungsprozess

Um die Imprägnierung möglichst effizient zu gestalten, wurde von klassischen Verfahren wie der Schmelz-Imprägnierung mit einem Pulver (Thermoplaste) oder einer Imprägnierung durch reaktive Monomer-Mischungen (Duroplaste) abgesehen. Durch die geringe Wasseraufnahme des neu entwickelten Systems und der Möglichkeit der Entnetzung, wurde eine niedrig viskose wässrige Dispersion als Erscheinungsform ausgewählt. Die Herstellung erfolgt wie in Abbildung 47 dargestellt, aus der Emulsionspolymerisation der Acrylat-Monomere in Wasser. Das MXBI wird nach der Reaktion als zweite disperse Phase eindispersiert (Abbildung 45).

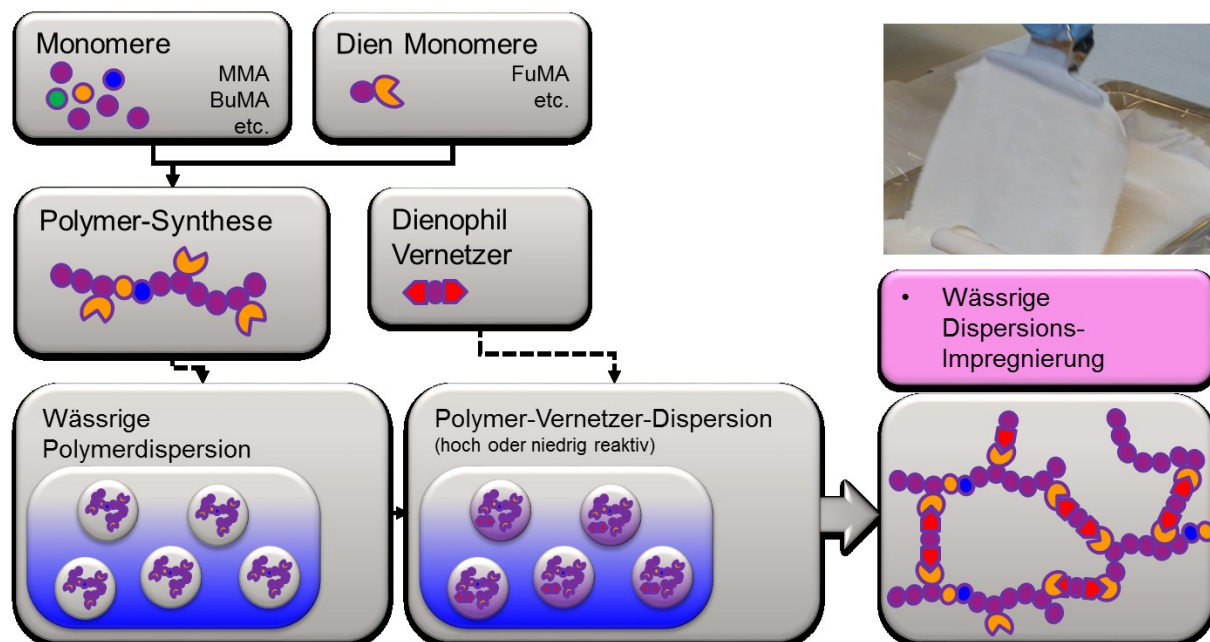


ABBILDUNG 45: HERSTELLUNG DER POLYMERDISPERSION AUS DEN MONOMEREN

Die Viskosität der Polymerdispersion liegt in einem Bereich von 100 mPas bis 1000 mPas und ist mit der Viskosität von härtenden Systemen vergleichbar, obwohl die feste Polymermatrix in einem langkettigem und vernetztem Zustand vorliegt. Eine weitere Härtingsreaktion ist nicht mehr nötig.

Die Polymerpartikel können aufgrund der geringen Viskosität einfach zwischen die Faserrovings transportiert werden. Der Durchmesser von C-Fasern mit 5-9  $\mu\text{m}$  ist im Vergleich zu den Dispersionspartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 250 nm deutlich größer. Glasfaser-Einzelfäden sind noch um den Faktor 2 dicker (9 – 15  $\mu\text{m}$  Durchmesser) (Abbildung 46).

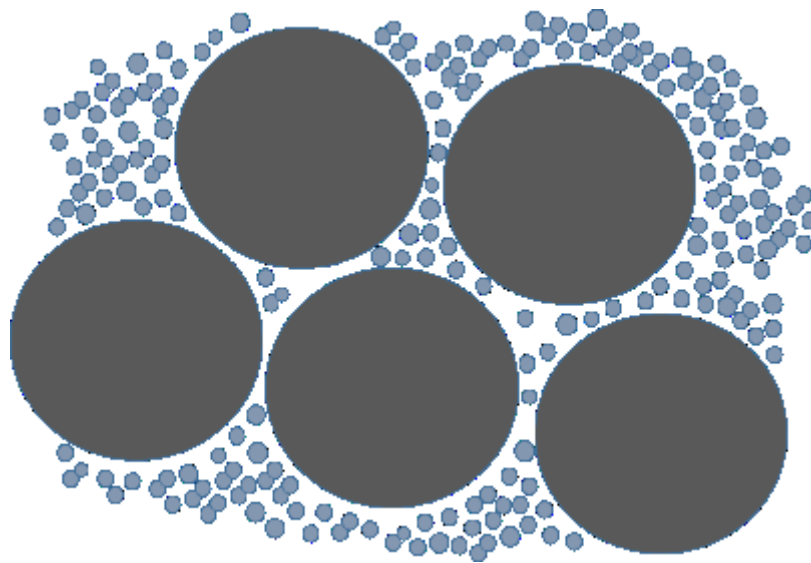


ABBILDUNG 46: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER GRÖßENVERHÄLTNISSE DER POLYMERPARTIKEL UND DER FASERROVINGS

Durch eine Anpassung des Feststoffanteils der Dispersion oder der Partikelgrößenverteilung kann die Viskosität der Dispersion eingestellt werden. Der Faser-Matrix-Anteil wird in dem hier verwendeten Prozess im Wesentlichen durch die Viskosität der Dispersion beeinflusst. Im Imprägnier-Prozess lässt sich der Faser-Matrix Anteil auf 40% bis 70% Faseranteil einstellen.

Die Imprägnierung des Fasermaterials mit einer Dispersion erfolgt über einen wie in Abbildung 47 dargestellten Vertikalcoater mit Kiss Coating Antragssystem. Beim Kiss Coating werden niedrig viskose Flüssigkeiten über ein Rollensystem auf die Faser transportiert. Der Kontakt zwischen Faser und Matrix wird in diesem Zusammenhang als „Kiss“ bezeichnet. Über die Rollengeschwindigkeit und dem Anpressdruck auf die Faser, kann der Matrixanteil gesteuert werden (161).

Die in der Abbildung skizzierte Anlage ermöglicht die Imprägnierung von gängigen Geweben und (Unidirektionalen-) Gelegen in einer Breite von bis zu 120 cm. Nach der Faserabwicklung wird das Fasermaterial um 90° umgelenkt. Über ein weiteres Rollensystem wird die Dispersion ausgehend von einem Tauchbad einseitig auf die Faser übertragen (Kiss Coating). Vor dem Eintritt in den Umluftofen wird die Dispersion durch Rakel mehrfach durch das Fasermaterial gedrückt um eine gleichmäßige Imprägnierung zu gewährleisten. Im Umluftofen wird das getränkte Fasermaterial bei Temperaturen zwischen 100 °C und 140 °C getrocknet.

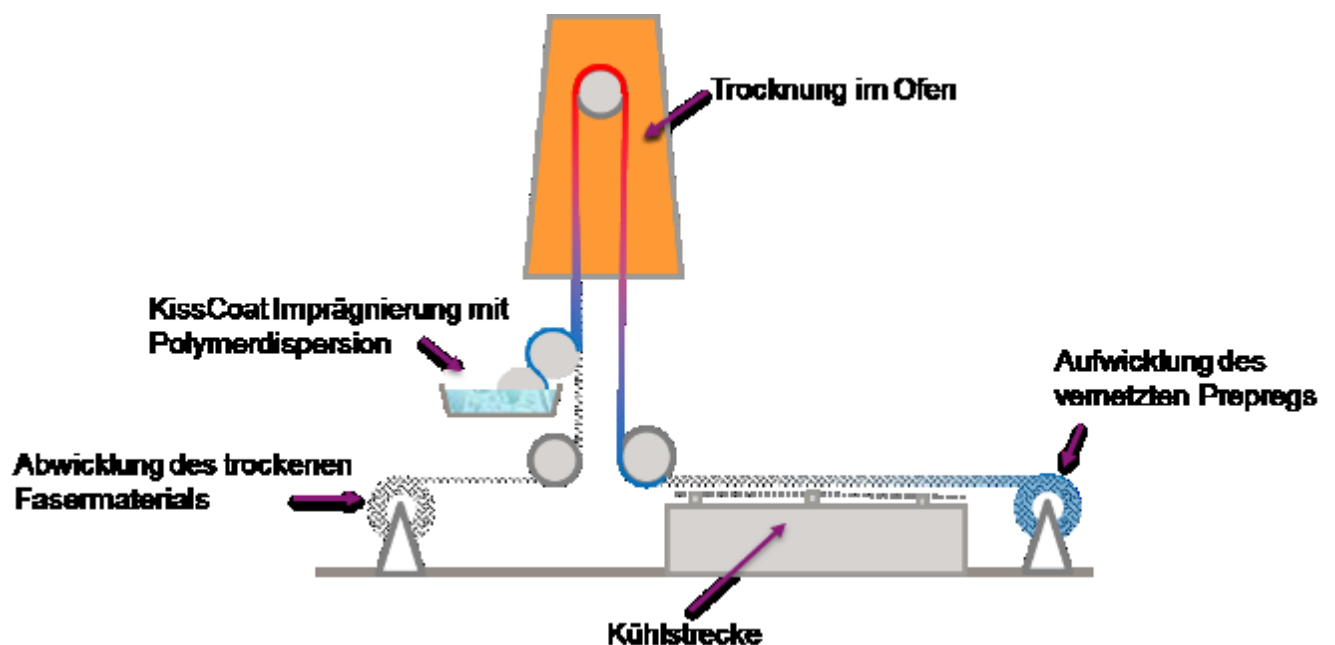


ABBILDUNG 47: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER BESCHICHTUNGSANLAGE ZUR PREPREG HERSTELLUNG

Das entstehende Polymerpulver befindet sich bei den vorliegenden Temperaturen in einem thermoplastischen Zustand und bildet einen Film auf dem Fasermaterial. Anschließend wird das Material umgelenkt und an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei diesem Kühlprozess verschiebt sich das Gleichgewicht hin zum vollständig vernetzten Zustand. Das entstandene Prepreg liegt trocken und ohne „Tack“ (Klebrigkeit) vor und kann ohne Einsatz von Trennfolien aufgewickelt werden und bei Raumtemperatur gelagert werden.

Da die Vernetzungsreaktion über ein temperaturabhängiges Gleichgewicht gesteuert wird, ist die Zeitabhängigkeit der Reaktion vernachlässigbar. Somit ist die Trocknung des Fasermaterials im Umluftofen der einzige geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Coating-Prozess und kann über den Wasseranteil der Dispersion und über die Leistung des Umluftofens gesteuert werden. Die Geschwindigkeit ist vergleichbar mit der Herstellung von thermoplastischen Prepregs.

Um die Qualität der Imprägnierung im Vergleich zur Schmelze- bzw. Pulverimprägnierung von Thermoplasten vergleichen zu können, wurden sowohl Lamine aus einer Dispersion nach dem beschriebenen Prozess (REM-1) und Lamine über eine Schmelzimprägnierung ausgehend von einem Pulver mittels Pultrusion (REM-2) hergestellt. Als Bewertungsgrundlage wurden Schliffbilder der Lamine hergestellt und beurteilt. Zusätzlich wurde die ILSS bestimmt um den Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ermitteln zu können (Abbildung 44).

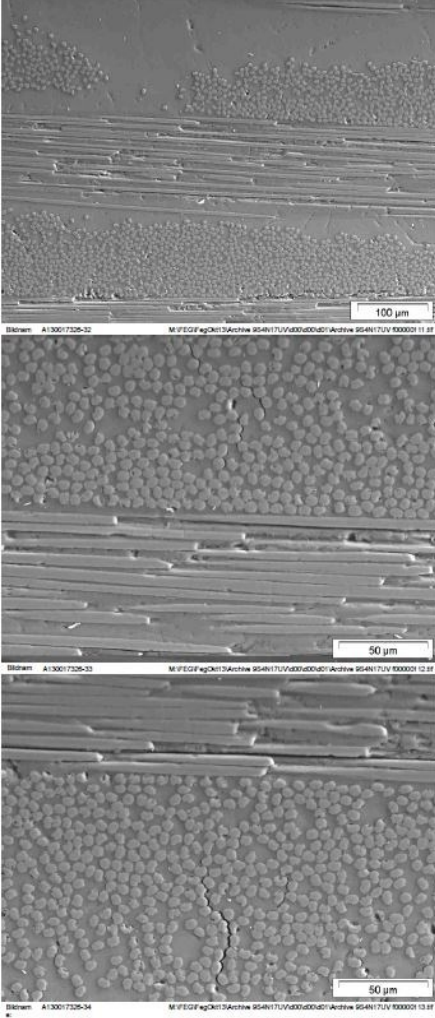
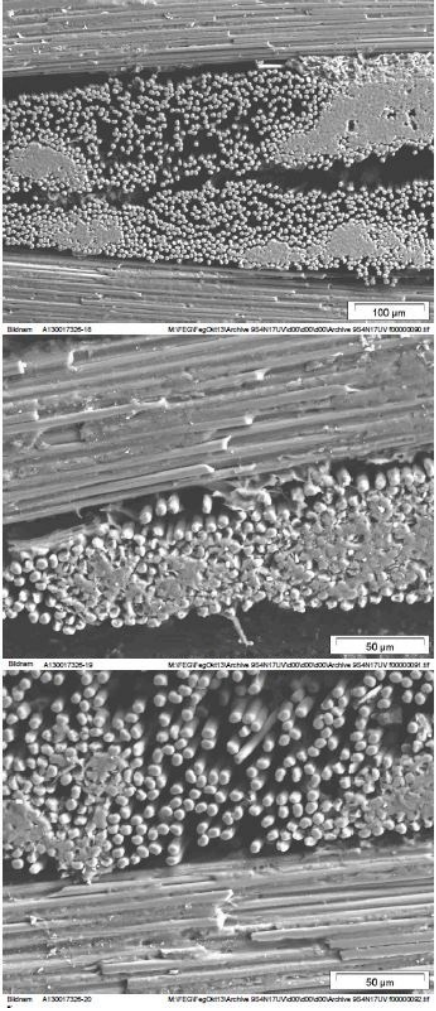
Die mittels Dispersion hergestellten Proben (REM-1) zeigen in den REM-Aufnahmen eine gleichmäßige und vollständige Imprägnierung des Fasermaterials. Die Matrix bedeckt über die gesamte Aufnahmefläche das Fasermaterial und dringt in die Faserzwischenräume ein. Die Imprägnierung wird als sehr gut beurteilt.

Die mittels Schmelze-Imprägnierung hergestellten Proben sind ungleichmäßig und nur oberflächlich imprägniert. Die Matrix kann auf Grund der höheren Viskosität in der Schmelze nicht in die Faserzwischenräume eindringen. Die Imprägnierung wird als schlecht beurteilt.

Auch die ILSS Werte spiegeln die Ergebnisse wider. Der ILSS Wert der schlecht imprägnierten Proben REM-2 fällt um 78% ab.



TABELLE 38: VERGLEICH DER QUALITÄT EINER FLÜSSIG-IMPRÄGNIERUNG MITTELS DISPERSION UND EINER SCHMELZE-IMPRÄGNIERUNG MITTELS PULVER

	REM-1	REM-2
Erscheinungsform	Dispersion	Pulver
Verfahren	Flüssig-Imprägnierung mittels Coater-Anlage	Schmelze-Imprägnierung mittels Pultrusion und Kalandrierung
Schliffbild		
ILSS	16,8 MPa	3,8 MPa

*Fazit: Der Herstellungsprozess mittels Dispersion über eine Coater-Anlage führt insgesamt zu einer sehr guten Qualität. Die Geschwindigkeit ist vergleichbar mit der Herstellung von thermoplastischen Prepregs.*



*Die Viskosität der Polymerdispersion liegt in einem Bereich von 100 mPa\*s bis 1000 mPa\*s und ist mit der Viskosität von härtenden Systemen vergleichbar. Die Partikel können so einfach zwischen die Faserrovings transportiert werden. Durch die geringe Partikelgröße von 250 nm wird dieses Vorgehen zusätzlich begünstigt. Die REM-Aufnahmen zeigen eine gleichmäßige und vollständige Imprägnierung des Fasermaterials. Die Haftung zwischen den Prepreg-Lagen wird dadurch im Vergleich zur Schmelze-Imprägnierung erhöht. Im weiteren Verlauf der Arbeit, erfolgt die Imprägnierung des Fasermaterials über wässrige Dispersionen.*

## 5.2 Entwicklung eines neuartigen Herstellungsprozesses für Lamine auf der Basis des thermisch reversiblen Polymernetzwerks

Auch die Herstellung eines konsolidierten Laminats bzw. Bauteils stellt einen Sonderfall dar. Im Kapitel 2.4.3 wurden etablierte Herstellungsprozesse von thermoplastischen und duroplastischen Faserverbundwerkstoffen mit ihren jeweiligen Vor- und Nachteilen dargestellt. Mit der Möglichkeit der thermisch reversiblen Vernetzung soll ein Prozess entwickelt werden, der die Vorteile der beiden Kunststoffklassen vereint. Bei Temperaturen über dem Gelpunkt verhält sich das Material wie eine thermoplastische Schmelze. Bei Temperaturen von 200 °C ist die Viskosität der Schmelze so niedrig, dass im Gegensatz zu vielen in Faserverbundwerkstoffen eingesetzten thermoplastischen Kunststoffen eine direkte Bauteilfertigung aus dem Prepreg-Aufbau möglich sein kann. Durch die temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion erfolgt die Aushärtungsreaktion während der Abkühlung. Ein zeitaufwendiger Härtungsschritt, wie er bei duroplastischen Systemen zwingend erforderlich ist, wird dementsprechend nicht benötigt. Gegenüber reinen Thermoplasten oder Duroplasten besteht so die Möglichkeit, Prozessschritte einzusparen und Zykluszeiten und somit auch Bauteilkosten zu reduzieren. Die in Abbildung 48 dargestellte Prozesskette wurde als Prozess für die Konsolidierung konzipiert.

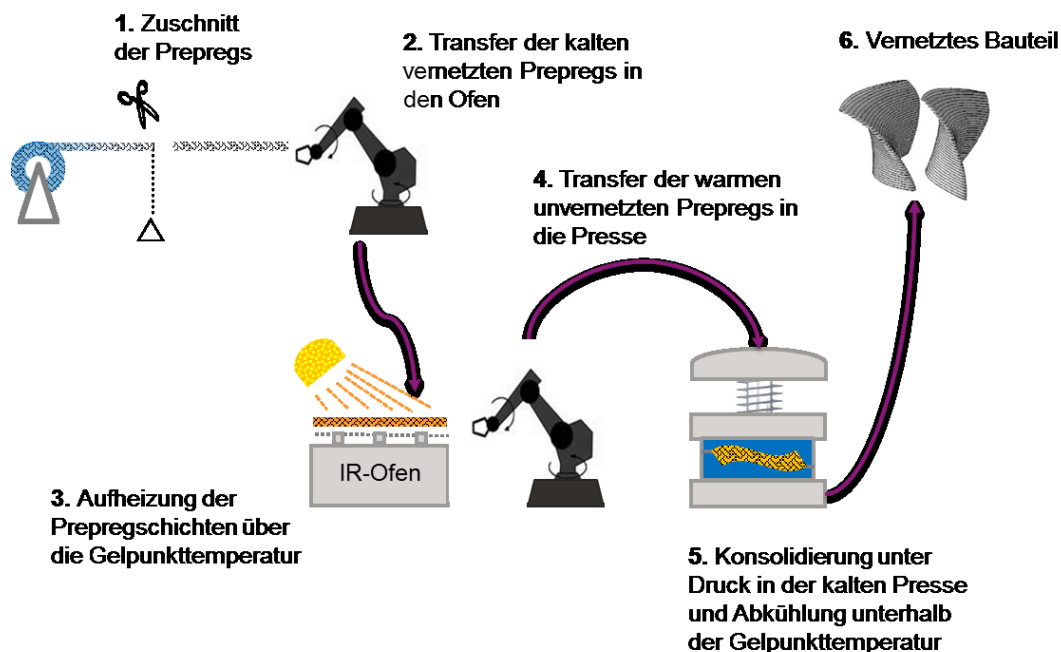


ABBILDUNG 48: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES PROZESSES ZUR LAMINATHERSTELLUNG AUS PREPREGS

In Tabelle 39 sind die Prozessschritte aus der Abbildung mit den wichtigsten Merkmalen aufgelistet.

TABELLE 39: WICHTIGSTE MERKMALE DER NEU KONZIPIERTEN PROZESSKETTE ZUR DIREKTEN HERSTELLUNG VON BAUTEILEN AUS EINEM PREPREG-STAPEL

Prozessschritt	Wichtigste Merkmale und Entscheidungsgrundlagen
1	Die Rollenware aus der Prepreg-Herstellung muss passend zum Werkzeug der Presse zugeschnitten werden. Dieser Vorgang kann automatisiert in einer Schneidevorrichtung (z.B. Schneidetisch) oder händisch erfolgen. Der Faser-Matrix-Anteil, die Faserausrichtung und die Homogenität der Imprägnierung sind für alle folgenden Schritte von entscheidender Bedeutung.
2	Der Transfer in den Ofen ist der unkritischste Schritt in der Prozesskette. Die Prepregs werden üblicherweise per Hand oder per Roboter bei Raumtemperatur in den Ofen überführt und zu einem mehrlagigen Aufbau gestapelt. Erst dann beginnt die Aufheizung im Ofen.
3	Die Aufheizung im Ofen ist in einem vollautomatisierten Prozess nicht relevant für die Prozesszykluszeit, ist aber entscheidend für die Verarbeitung und die spätere Bauteilqualität. Die Temperatur muss dabei so hoch gewählt werden, dass der Prepreg-Aufbau nach dem Transfer in die Presse und beim Druckaufbau noch als Schmelze vorliegt, aber so tief eingestellt sein, dass die im Kapitel 4.1 beschriebenen Nebenreaktionen nicht stattfinden. Gängige Methoden zur Aufheizung sind IR-Strahler oder ein Umluftofen.
4	Der Transfer des warmen Materials in das Werkzeug per Hand oder per Roboter. Wichtig ist vor allem die Geschwindigkeit mit der die Prepregs in das Werkzeug transportiert werden, da in der gängigen Praxis beim Transfer keine weitere Heizquelle zur Verfügung steht und das Material in Kontakt mit der kalten Luft kommt, wird viel Temperatur abgegeben. Da es sich bei dem Vernetzungsmechanismus um ein temperaturgesteuertes Gleichgewicht handelt, nimmt die Viskosität signifikant zu und das Schließen der Grenzflächen wird erschwert.
5	Im Gegensatz zu der Konsolidierung von reaktiven duroplastischen Prepregs muss das Werkzeug der Presse deutlich kühler sein, da die Aushärtung beim vorliegenden System während der Abkühlung stattfindet. Das Material kann dementsprechend nur bei Temperaturen unterhalb der Gelpunkt-Temperatur entformt werden, da es sonst noch als klebrige Schmelz vorliegen würde. Die benötigten Drücke sind allerdings etwas höher zu wählen, da die Polymerschmelze eine höhere Viskosität verfügt als die reaktiven Monomer-Mischungen von duroplastischen Systemen.
6	Nach der Konsolidierung kann das fertige Bauteil im vernetzten Zustand per Hand oder Auswerfer entformt werden.

### 5.2.1 Herstellung im Labormaßstab – Konzept

Für die ersten Versuche wurde ein Aufbau im Labormaßstab ausgewählt. Die vorgenommenen Anpassungen für die 6 Prozessschritte sind in Tabelle 40 aufgelistet.

TABELLE 40: VORGENOMMENE ANPASSUNGEN DER PROZESSSCHRITTE 1 BIS 6 FÜR DIE VERSUCHE IM LABORMAßSTAB

Prozessschritt	Eingesetztes Equipment
1	Händischer Zuschnitt der Prepregs mittels elektronischem Messer.
2	Stapeln der Prepregs vor dem händischen Transfer in den Ofen.
3	Aufheizung der Prepregs in einem Umluftofen.
4	Transfer der warmen Prepregs mittels Wärmeschutzhandschuhe in die kalte Presse.
5	Druckaufbau in der Presse wurde über einen hydraulischen Hebel per Hand eingestellt. Es wurde ein ebenes Werkzeug zur Herstellung von Platten verbaut.
6	Bauteil ist eine flache Platte zur Herstellung von Prüfkörpern für mechanische Analysen.

#### 5.2.1.1 Prozess A1 - Laborversuche ohne Isolationsschicht

Die Versuche im Labormaßstab wurden in Zusammenarbeit mit dem der Lehrstuhl für Leichtbau im Automobil (LiA) der Universität Paderborn durchgeführt.

Zu nächst wurden die Prepregs auf die gewünschte Größe zugeschnitten und anschließend zu einem zehnlagigen Aufbau gestapelt und mit Thermofühlern bestückt. Die Erwärmung erfolgte mittels Umluftofen auf eine Temperatur von 220 °C. Der Transfer in das Pressenwerkzeug wurde händisch durchgeführt. Die Konsolidierung fand bei 30 bar statt.

In Diagramm 22 ist die ermittelte Temperatur in den äußeren Bereichen und des Kern gegen die Zeit aufgetragen. Das Diagramm zeigt, dass die Aufheizung von Raumtemperatur auf die für diesen Prozess maximale Verarbeitungstemperatur von 220 °C insgesamt 390 Sekunden benötigt. Dies sind bereits 90 Sekunden mehr, als die im Vorfeld definierte maximale Prozesszeit von 300 Sekunden.

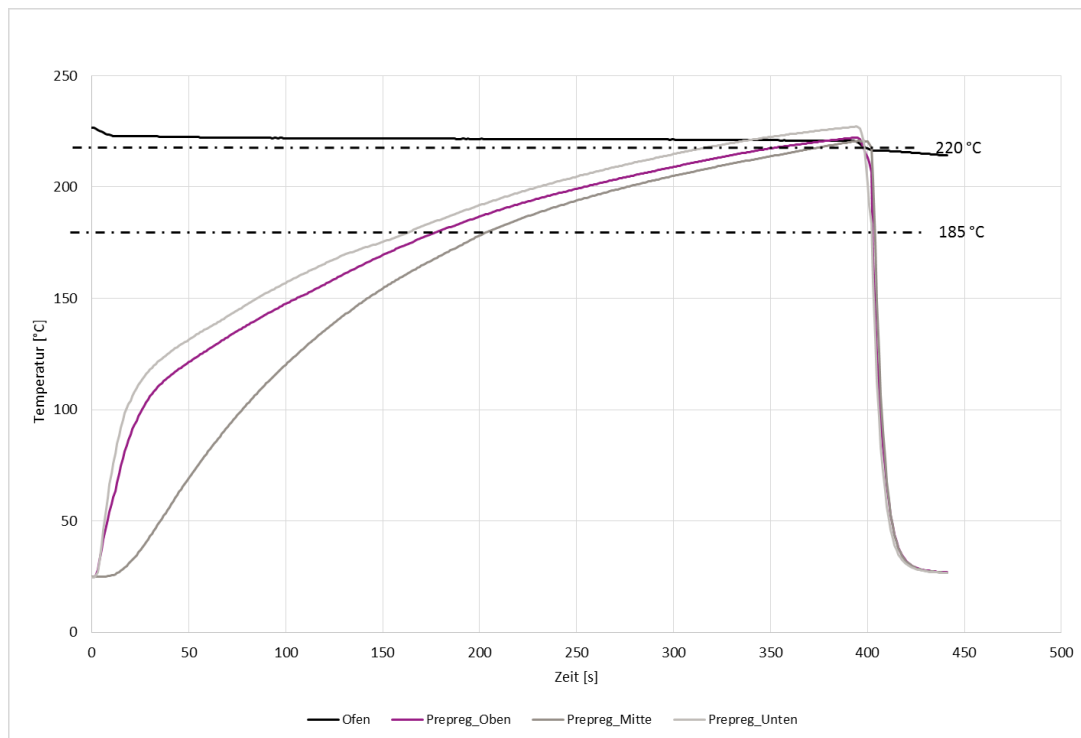


DIAGRAMM 22: TEMPERATURVERLAUF FÜR PROBE P-1.3.2 BEI DRUCKLOSER HEIZUNG UND KONSOLIDIERUNG BEI RAUMTEMPERATUR

Dennoch sollten die Prepreg-Lagen nach diesem Prozess zu Laminaten verarbeitet werden, um mögliche Probleme beim Konsolidierungsschritt sichtbar zu machen. Dazu wurde der 220 °C heiße Prepreg-Stapel händisch aus dem Ofen entnommen und in das kalte Pressenwerkzeug (23 °C) überführt. Wie auch aus den Diagramm 22 und Diagramm 23 entnommen werden kann, wird der Prepreg-Stapel durch den Kontakt zum kalten Werkzeug einseitig stärker abgekühlt. Die Temperatur lag bereits außerhalb des definierten Verarbeitungsfensters von 220 °C bis ca. 185 °C, bevor das Werkzeug geschlossen und der Druck aufgebaut werden konnte.

Der anschließende Druckaufbau auf 30 bar ist nach ca. zwei Sekunden abgeschlossen. Ab diesem Schritt sind sowohl die untere als auch die obere Seite des Lagenaufbaus in direktem Kontakt mit dem kalten Werkzeug. Dementsprechend kühlt sich der gesamte Lagenaufbau auf unter 185 °C ab, noch bevor der Druckaufbau vollständig abgeschlossen ist. Die gesamte Zykluszeit beträgt hier ca. 405 Sekunden.

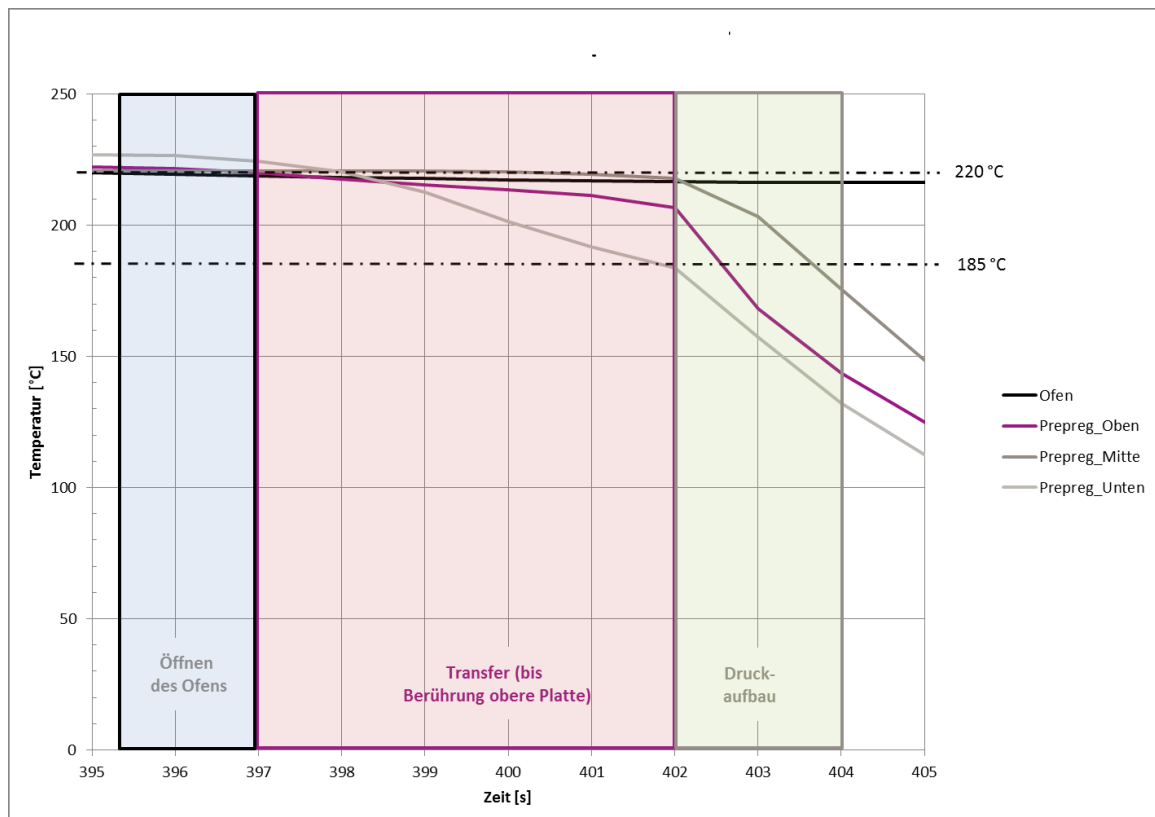


DIAGRAMM 23: TEMPERATURVERLAUF FÜR PROBE P-1.3.2 KURZ VOR UND WÄHREND DES KONSOLIDIERENS BEI EINER WERKZEUGTEMPERATUR VON 23 °C MIT EINGEZEICHNETEM VERARBEITUNGSFENSTERS VON 220 °C BIS CA. 185 °C

Um die Abkühlung beim Kontakt mit dem kalten Werkzeug zu verlangsamen, wurde bei der Herstellung von Probe P-2.1.1 die Werkzeugtemperatur von RT auf 80 °C erhöht. Die Messstelle, die auf das Werkzeug gelegt wird, kühlt vor dem vollständigen Druckaufbau auf unter 185 °C ab. Die beiden anderen Messstellen verlassen das Temperaturfenster erst nach dem der Druck aufgebaut wurde.

Trotz der schnellen Abkühlung unterhalb des geplanten Temperaturfensters, wurden aus den hergestellten Laminaten Prüfkörper für mechanische Analysen entnommen. Zur Einordnung wurde eine Referenzprobe im Labor hergestellt. Dazu wurde das Pressenwerkzeug auf eine Temperatur von 185 °C aufgewärmt, um den Prepreg-Aufbau bei einem Druck von 30 bar zu konsolidieren. Die Heizung des Werkzeugs wurde dabei abgestellt und an der Umgebungsluft für 14 Stunden bis 23 °C gekühlt. Die geringe Kühlrate soll dem System ausreichend Zeit

geben, um sowohl im schmelzförmigen Zustand fließen zu können, die Grenzflächen zu schließen und um das Diels-Alder Gleichgewicht vollständig einstellen zu können.

Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 41 die hergestellten Lamine mit allen Prozesskennwerten und allen weiteren relevanten Materialdaten wie dem verwendeten Fasertyp oder der Fasermassenanteil dargestellt.

**TABELLE 41: ZUSAMMENSETZUNG DER HERGESTELLTEN PROBEN MIT DEN GEWÄHLTEN PROZESS-PARAMETERN**

Bezeichnung	P-1.3.2	P-2.1.1	P-3.1/P-3.2
Prepreg	PP-C-01C	PP-C-01C	PP-C-01C
Fasertyp	ECC Kramer Style 447 Aero	ECC Kramer Style 447 Aero	ECC Kramer Style 447 Aero
Matrix	PT 723-TI-01C (2)	PT 723-TI-01C (2)	PT 723-TI-01C (2)
Faser-Matrix-Anteil	70/30	70/30	70/30
T <sub>Ofen</sub>	220 °C	220 °C	Aufheizung im Werkzeug
T <sub>Werkzeug</sub>	RT	80 °C	185 °C Kühlung durch die Umgebungsluft
p <sub>Presse</sub>	30 bar	30 bar	30 bar
t <sub>Zyklus</sub>	405 s	375 s	14 h

Ein Beispiel eines nach dem Prozess hergestellten Laminats und den daraus gefertigten Prüfkörpern für den Biegeversuch sind zudem in Abbildung 49 dargestellt.

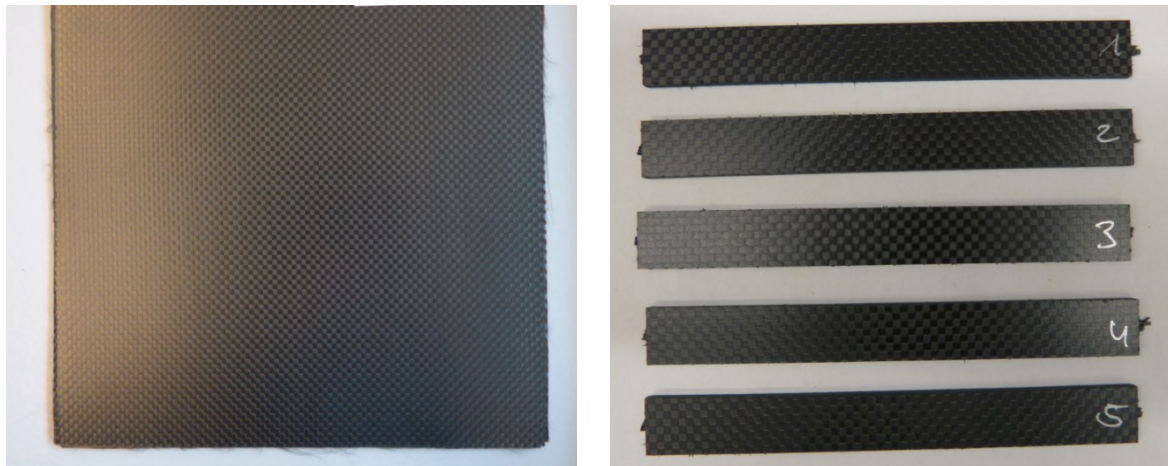


ABBILDUNG 49: LAMINAT UND BIEGEPRÜFKÖRPER AUS DEM PROZESS IM LABORMAßSTAB

Die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen sind Diagramm 24 dargestellt.

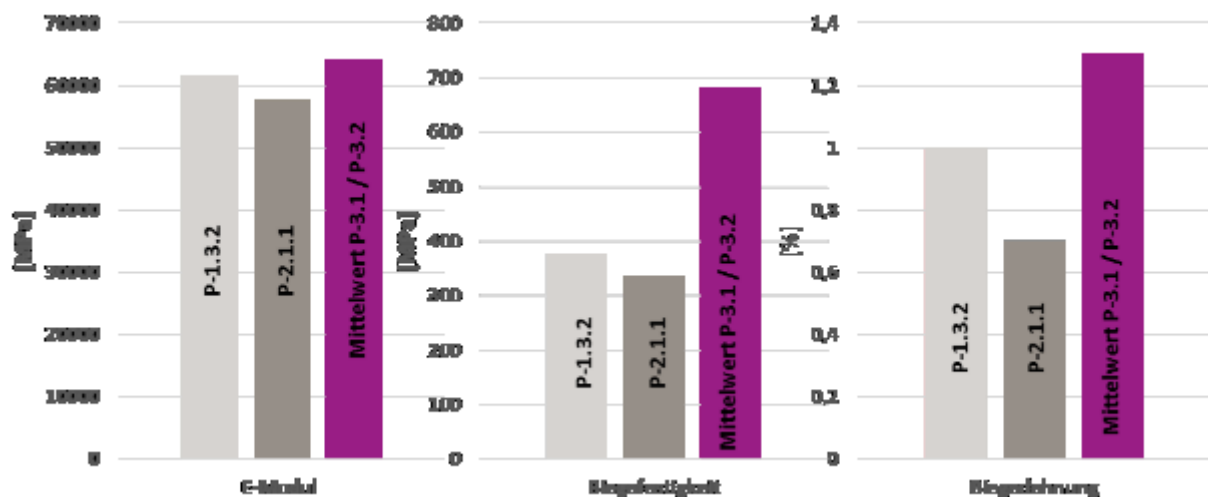


DIAGRAMM 24: VERGLEICH DER MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN DER NACH LABORPROZESS A HERGESTELLTEN LAMINATE GEGENÜBER DER REFERENZPROBEN

Die nach dem beschriebenen Prozess hergestellten Lamine zeigen im Vergleich zur Referenzprobe deutlich geringere mechanische Eigenschaften, vor allem die Festigkeiten nehmen um bis zu 50% ab. Grund dafür ist die sehr schnelle Abkühlung des Materials. Zum einen führt der schnelle Übergang in den Gelzustand zu einem beschränkten Matrixfluss ohne



vollständige Durchmischung der Grenzschichten. Zum anderen resultiert die hohe Kühlrate wie in Kapitel 4.5ff. dargestellt zu einem geringen Wirkungsgrad der Diels-Alder-Reaktion. Die aufgenommenen Spannungs-Dehnungs-Diagramme (s. Anhang 10.2) zeigen einen für thermoplastische Composites typischen Verlauf und bestätigen die Annahme.

*Fazit: Zusammengefasst lassen sich die folgenden fünf Fehlerquellen identifizieren:*

- 1. Die Prozesszeit von 441 Sekunden liegt deutlich über der festgelegten maximalen Prozesszeit von 300 Sekunden*
- 2. Der Prepreg-Aufbau verliert beim Transfer vom Ofen zur Presse zu viel Wärme*
- 3. Der Prepreg-Aufbau verliert beim direkten Kontakt mit dem kalten Pressenwerkzeug zu viel Wärme*
- 4. Die Temperatur des Prepreg-Aufbaus liegt bei der Konsolidierung außerhalb des definierten Temperaturfensters. Die Lage des Gleichgewichts verschiebt sich zu weit in Richtung des vernetzten Zustandes, sodass die Polymermatrix als gelartiger Feststoff mit einer zu hohen Viskosität vorliegt. Die Grenzflächen können somit nicht oder nur unzureichend geschlossen werden.*
- 5. Aufgrund der sehr schnellen Abkühlung unterhalb der Glasübergangstemperatur, wird angenommen, dass ein thermoplastisches Verhalten durch eine nicht vollständige Schließung der Diels-Alder-Paare erzeugt wird.*

*Aus den fünf Fehlerquellen lassen sich klare Verbesserungsmaßnahmen ableiten und zeigen ein deutliches Optimierungspotential. Alle Fehlerquellen lassen sich auf eine zu langsame Aufheizung im Umluftofen und eine zu schnelle Abkühlung beim Transfer vom Ofen zur Presse und beim Verweilen in der Presse zurückführen. Durch den schlechten Wärmetransfer von der Luft auf den Prepreg-Aufbau im Umluftofen steigt folglich die Prozesszeit. Ein schnelleres Aufheizen kann durch einen besseren Wärmeleiter als Luft (z.B. Metall) oder durch eine andere Form des Wärmetransfers, zum Beispiel durch Wärmestrahlung einer IR-Quelle, erreicht werden.*

*Auf der anderen Seite kann die Wärme des auf Verarbeitungstemperatur erwärmten Aufbaus bei Verlassen des Ofens an der kalten Luft oder später im kalten Pressenwerkzeug sehr schnell Wärme abgeben. Durch die Nutzung eines Isolators, der den direkten Kontakt des Aufbaus mit der Luft verhindert, kann die Wärme gebunden werden. Durch die höhere Temperatur beim*

*Druckaufbau ist die Matrix nicht mehr im gelartigen Zustand wie oben beschrieben und somit niedrigviskoser, da das Diels-Alder Gleichgewicht weiter auf die nicht gebundene Seite verschoben wird. Zusätzlich ermöglicht die geringere Kühlrate dem System das Gleichgewicht einzustellen.*

#### 5.2.1.2 Prozess A2 - Laborversuche mit Isolationsschicht

Der entscheidende Parameter bei dem im Vorfeld dargestellten Prozess ist die Temperatur während der Konsolidierung. Schon beim Transfer vom Ofen in die Presse und vor allem beim Kontakt mit dem kalten Werkzeug sinkt die Temperatur so schnell ab, dass die Konsolidierung bei einer Temperatur kleiner 185 °C stattfindet. Das Polymer liegt als schwach vernetztes Gel vor und die Grenzflächen zwischen den Prepregs können nicht ausreichend geschlossen werden.

Um eine zu schnelle Abkühlung zu verhindern, wurde der Prepreg-Aufbau zwischen zwei warmen Aluminiumplatten als Isolationsschicht gelegt.

Um den Einfluss des optimierten Prozesses ermitteln zu können, wurden jeweils 2 Proben mit Isolationsschicht und 2 Proben ohne Isolationsschicht hergestellt (Tabelle 42).

TABELLE 42: ÜBERSICHT DES EINGESETZTEN PREPREG-MATERIALS

Probe	Prepreg	Fasertyp	Matrix	Faser-Matrix-Anteil
P-4.1	PP-C-61C	ECC Kramer Style 452 Aero	AP 14.04. ST 61 C	70/30
P-5.1				
P-6.1				
P-7.1				

Die Prozess-Parameter sind in Tabelle 43 dargestellt.

TABELLE 43: ÜBERSICHT DER GEWÄHLTEN PROZESS-PARAMETER FÜR DEN OPTIMIERTEN PROZESS IM LABORMABSTAB

Probe	T <sub>Metallplatte</sub> [ °C]	T <sub>Prepreg</sub> [ °C]	T <sub>Presse</sub> [ °C]	p <sub>Presse</sub> [bar]	t <sub>Ofen</sub> [s]	t <sub>Zyklus,ges,</sub> [s]
P-4.1	ohne	220	80	60	233	252
P-5.1	250	220	80	60	158	200
P-6.1	ohne	250	80	60	238	255
P-7.1	280	250	80	60	209	245

Die Aufheizphase bis zur Verarbeitungstemperatur von 220 °C kann durch den Kontakt zum heißen Metall von 390 Sekunden auf 158 Sekunden gesenkt werden (Probe P-5.1 /Diagramm 25). Der Effekt ist auf die mit 160-220 W/m\*K (162) (163) deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums gegenüber der geringen Wärmeleitfähigkeit der Luft von 0,025 W/m\*K (163) zurückzuführen und somit erwartungsgemäß.

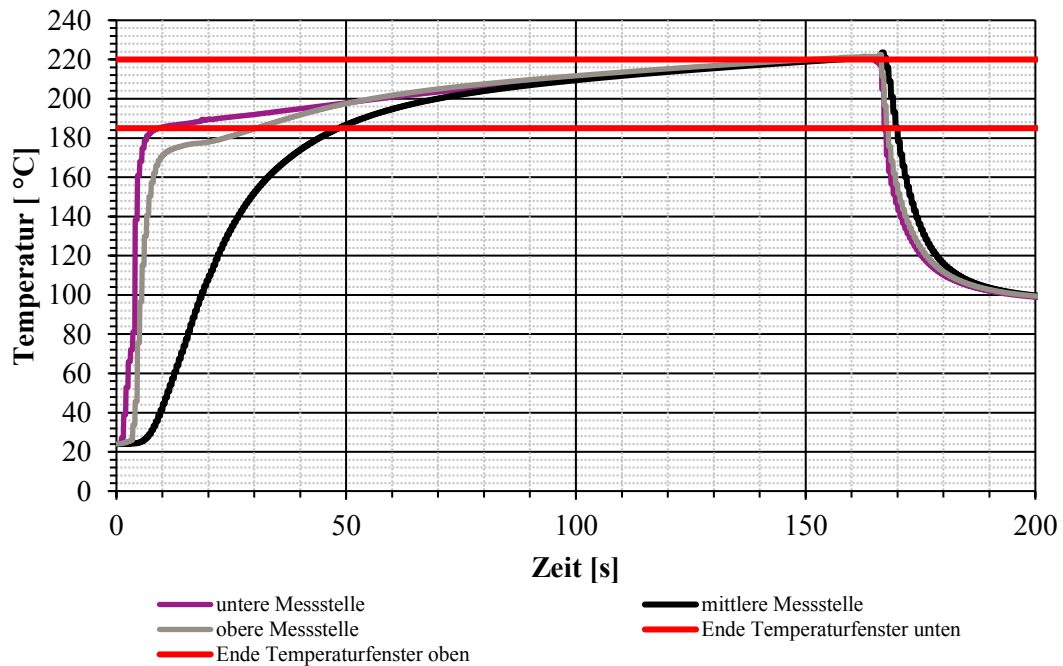


DIAGRAMM 25: TEMPERATURVERLAUF VON PROBE P-5.1 VOR UND WÄHREND DER KONSOLIDIERUNG MIT ISOLATIONSSCHICHT

Eine Verbesserung zeigt sich auch beim Transfer von der Presse in den Ofen. Ohne Isolationsschicht kühlen die äußeren Lagen bis an die untere Grenze des Temperaturfensters ab. Die warmen Aluminiumplatten halten die Temperatur konstant auf 220 °C (Diagramm 26).

Erst beim Kontakt mit dem metallischen Werkzeug fällt die Temperatur leicht ab. Sobald der Druck vollständig aufgebaut ist, sinkt die Temperatur ähnlich wie in dem Versuch ohne Isolationsschicht rasant ab. An der unteren Messstelle liegt die Temperatur ab diesem Zeitpunkt bereits an der Grenze des Temperaturfensters. Nach 3 Sekunden ist der gesamte Aufbau auf eine Temperatur kleiner 185 °C abgekühlt.

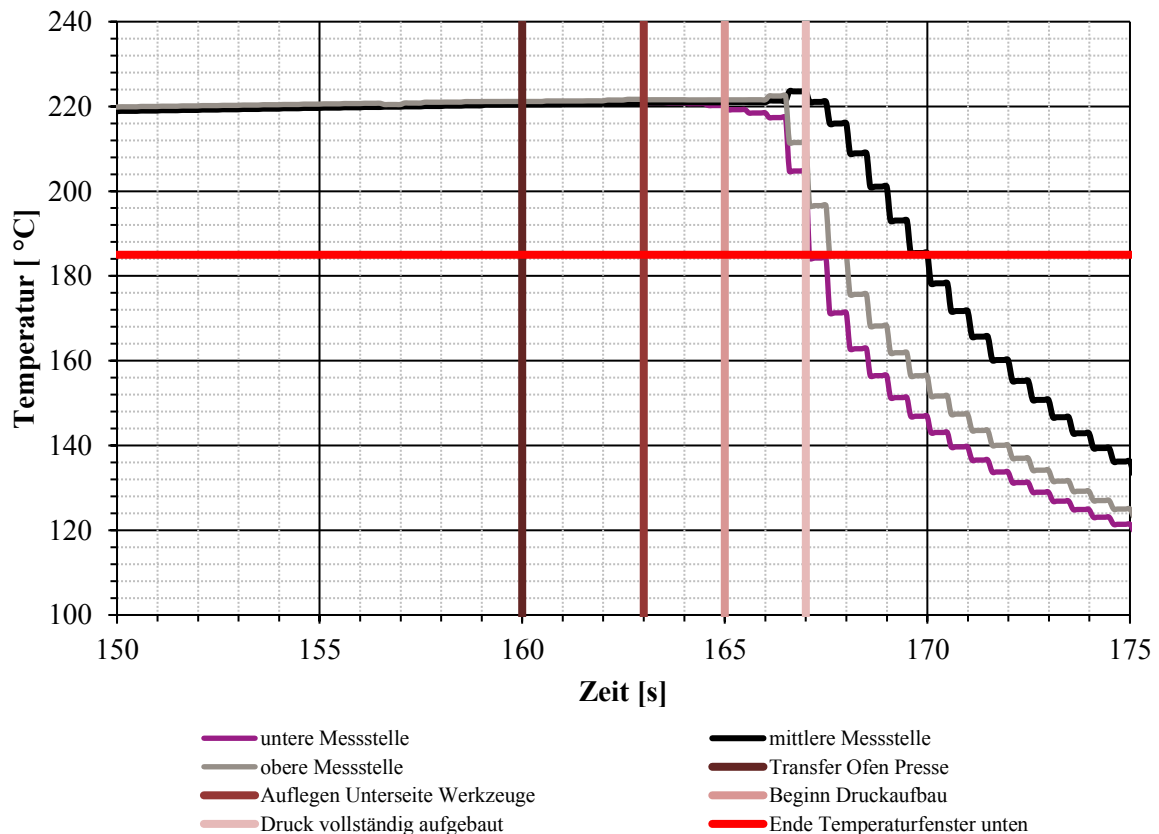


DIAGRAMM 26: TEMPERATURVERLAUF VON PROBE P-5.1 WÄHREND DER KONSOLIDIERUNG

*Fazit Temperaturprofile: Insgesamt zeigt sich eine Verbesserung hinsichtlich der Temperaturprofile. Die Zykluszeit konnte durch die Isolationsschicht um 10 Sekunden (bei 250 °C) bzw. um 52 Sekunden (bei 220 °C) verringert werden. Grund dafür ist die*

*schnellere Aufwärmung im Ofen durch die vorgewärmten Platten (29 s bei 250 °C und 75 s bei 220 °C).*

*Besonders positiv ist die geringere Kühlrate nach der Entnahme aus dem Ofen. Ohne Isolationsschicht kühlten die Prepregs bereits nach 19 s (250 °C) bzw. 17 s (220 °C) unter  $T_g$  ab. Mit Isolationsschicht konnte die Zeit auf 36 s bzw. 42 s erhöht werden. Die Matrix bleibt länger im verformungsfähigen Zustand. Ein verbesserter Matrixfluss wird so ermöglicht.*

*Ein Problem stellt hingegen die weiterhin schnelle Abkühlung beim direkten Kontakt mit dem kalten Werkzeug der Presse dar.*

Um zu überprüfen, ob die erfolgreich umgesetzten Optimierungen beim Temperaturprofil zu besseren Eigenschaften führen, wurden die Proben im Biegeversuch mechanisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 44 dargestellt.

TABELLE 44: ÜBERSICHT DER ERGEBNISSE AUS DEM BIEGEVERSUCH FÜR DEN OPTIMIERTEN PROZESS IM LABORMAßSTAB

Probe	E-Modul [GPa]	s [GPa]	$\sigma_{\max}$ [MPa]	S [MPa]	$\epsilon_{\max}$ [%]	S [%]
P-4.1	38,0	2,8	221,7	19,4	0,9	0,1
P-5.1	47,5	0,9	254,5	18,8	0,6	0,1
P-6.1	43,1	1,2	239,9	13,8	0,8	0,1
P-7.1	46,7	1,1	265,4	21,6	0,8	0,2

In Diagramm 27 sind die ermittelten Biegemodule aufgetragen. Im Vergleich zu den Proben ohne Isolationsschicht (P4.1 und P-6.1) zeigen die Proben mit Isolationsschicht (P-5.1 und P-7.1) einen Anstieg des E-Moduls von 25% (P-5.1 zu P-4.1) bzw. von 9% (P-7.1 zu P-6.1).

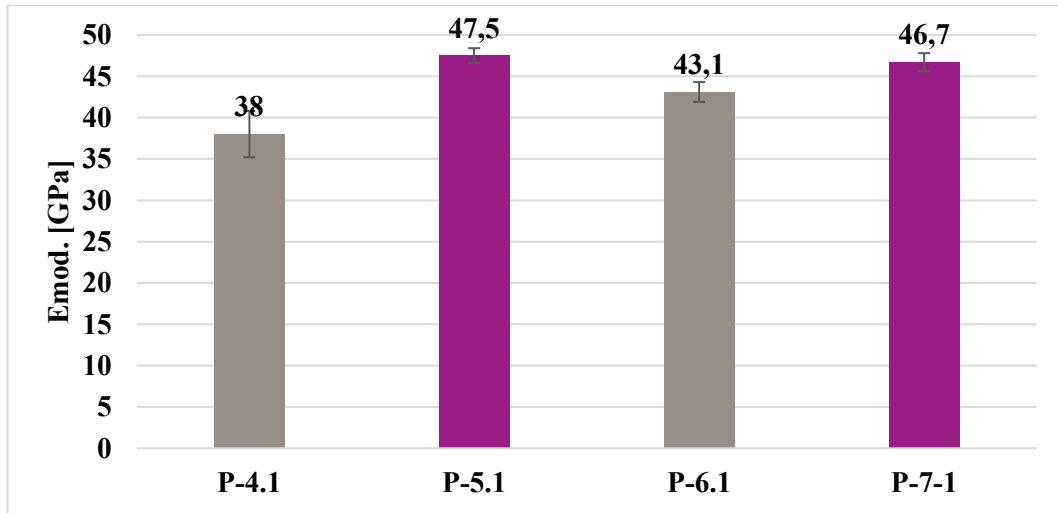


DIAGRAMM 27: VERGLEICH DER BIEGEMODULE FÜR DIE PROBEN MIT (P-5.1/P-7.1) UND  
OHNE (P-4.1/P-6.1) ISOLATIONSSCHICHT

Auch bei der Biegefestigkeit (Diagramm 28) ist ein Anstieg um 15% (P-5.1 zu P-4.1) bzw. von 11% (P-7.1 zu P-6.1) zu erkennen.

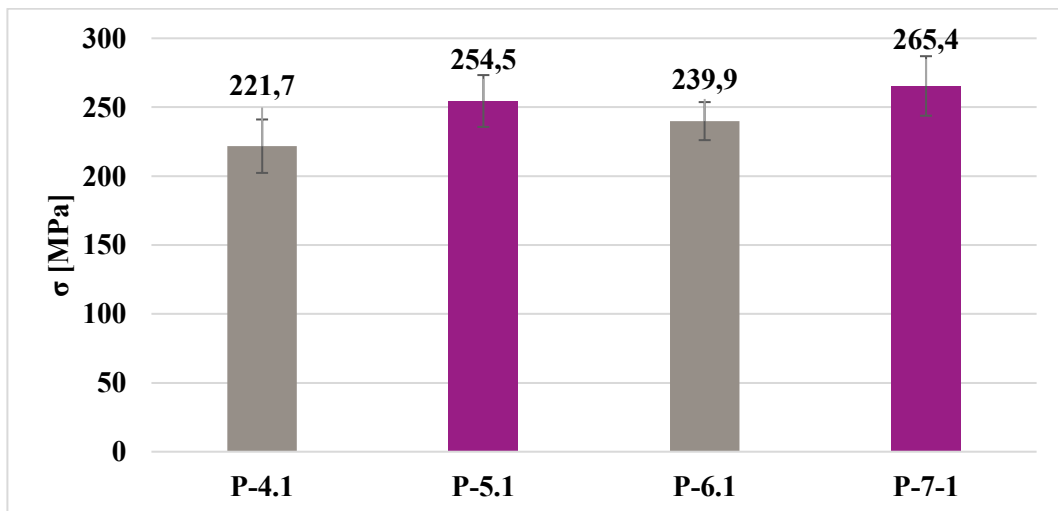


DIAGRAMM 28: VERGLEICH DER BIEGEFESTIGKEIT FÜR DIE PROBEN MIT (P-5.1/P-7.1) UND  
OHNE (P-4.1/P-6.1) ISOLATIONSSCHICHT

*Fazit: Insgesamt konnten durch den optimierten Temperaturverlauf durch die Isolationsschicht die mechanischen Eigenschaften verbessert werden. Die Laborreferenz zeigt im Vergleich mit den Proben P-1.3.2 und P-2.1.1 eine um den Faktor 2 höhere Biegefestigkeit. Die erzielten Verbesserungen von 11% bzw. 15% bei der Biegefestigkeit reichen nicht aus, um die Eigenschaften der Laborreferenz zu erreichen. Der Grund ist die immer noch zu schnelle*

*Abkühlung im kalten Werkzeug der Presse. Weiteres Optimierungspotential liegt in einer höheren Werkzeugtemperatur oder in noch besseren isolierenden Materialien als dem hier eingesetzten Aluminium, um die Temperatur möglichst lange im Temperaturfenster zu halten.*

#### 5.2.1.3 Prozess B – Herstellung im Doppel-Diaphragma-Umformverfahren (DDF)

Im vorherigen Kapitel konnte ein Konsolidierungsprozess im Labormaßstab für ein thermisch reversibles Polymersystem dargestellt werden. Die Geschwindigkeit des dargestellten Herstellungsprozesses d.h. die Zykluszeit vom kalten Prepreg-Aufbau bis zum konsolidierten Laminat von zum Teil weniger als 200 Sekunden ist dabei um ein vielfaches schneller als alle etablierten Prozesse von klassischen vernetzenden Systemen und damit vergleichbar mit Prozessen zur Herstellung von thermoplastischen Faserverbunden. Auch die mechanischen Eigenschaften liegen dabei auf einem vergleichbaren Niveau. Dennoch ist noch viel Potential erkennbar: Die im Labor unter idealen, allerdings sehr langsamen Bedingungen hergestellten Referenzplatten zeigen durchweg bessere Ergebnisse (vgl. Kapitel 5.2.1.1). Als Ursache konnten die zwei folgenden Prozessschritte identifiziert werden.

1. Das Material verliert bei dem Transfer aus dem Ofen in das Werkzeug sehr viel Wärme. In Anbetracht des sowieso sehr kleinen Temperaturfensters und des nicht vorhandenen Spielraums einer Temperaturerhöhung aufgrund einsetzender Nebenreaktionen des MXBI, liegt das Material bei der eigentlichen Konsolidierung bereits teilweise vernetzt vor. Die Viskosität beim Verpressen ist demzufolge deutlich erhöht und die Durchmischung der Grenzflächen zwischen den Prepregs wird erschwert.
2. Da die Erwärmung außerhalb des Werkzeugs stattfindet, muss das Werkzeug Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur aufweisen, um kurze Zykluszeiten zu ermöglichen. Anhand der aufgenommen Temperaturprofile wird deutlich, dass die Temperatur der Prepregs bereits nach wenigen Sekunden auf die Werkzeugtemperatur absinkt. Der Matrixfluss wird so weiter erschwert, da das Material nach weniger Sekunden in den Gelzustand übergeht.

Das Doppel-Diaphragma-Umformverfahren (DDF), welches vom Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) der RWTH Aachen speziell für Faserverbundwerkstoffe

entwickelt wurde, bildet diesen Prozess ab. Dabei werden die Prepregs zwischen zwei elastischen Silikonmembranen (Diaphragmen) geschichtet (Filmstacking). Anschließend wird zwischen den Diaphragmen ein Vakuum erzeugt um die Einzellagen zu fixieren. Der Prepreg-Aufbau wird dann automatisch in das erste Pressenwerkzeug, die Heizstation, gefahren. Die Prepreg werden dabei kontrolliert und unter Druck auf die gewünschte Temperatur erwärmt und in einen nicht vernetzten schmelzeförmigen Zustand überführt und gleichzeitig konsolidiert (s. Punkt 1). Nach der vollständigen Imprägnierung fährt der Aufbau in das zweite Werkzeug und kann, je nach Anwendung, unter Druck abgekühlt werden oder sogar mittels Druckluft umgeformt werden (s. Punkt 2) (164).

Um die beiden Prozesse direkt miteinander vergleichen zu können, wurden für die Versuche an der DDF-Anlage in Zusammenarbeit mit dem IKV Aachen identische Prepreg-Aufbauten zu denen in Kapitel 5.2.1.1 verwendet (s. experimenteller Teil Kapitel 8.2.5).

TABELLE 45: ÜBERSICHT DER EINGESETZTEN MATERIALIEN ZUR HERSTELLUNG DER PROBEN A-X UND N-X

Proben	Prepreg	Fasertyp	Matrix	Faser-Matrix-Anteil
A-X	PP-C-01C	ECC Kramer Style 447 Aero	PT 723-TI-01C (2)	70/30
N-X	PP-C-61C	ECC Kramer Style 452 Aero	AP 14.04. ST 61 C	70/30

Auch bei diesen Versuchen sollte der Einfluss der Prozess-Parameter wie Temperatur, Zeit und Druck auf die Verbundqualität ermittelt werden. Dazu wurde sowohl die Temperatur des ersten Werkzeugs in der Heizstation ( $T_{\text{Heizplatte}}$ ) zwischen 200 °C und 240 °C, die Zeit in der Heizplatte ( $t_{\text{Heizplatte}}$ ) zwischen 90 s und 1800 s als auch der Druck ( $p_{\text{Heizplatte}}$ ) zwischen 12 bar und 22 bar variiert. Bei dem zweiten Werkzeug wurden die Temperatur ( $T_{\text{Werkzeug}}$ ) zwischen 23 °C und 80 °C und die Zeit im Werkzeug ( $t_{\text{Werkzeug}}$ ) zwischen 30 s und 120 s verändert. Als Druck ( $p_{\text{Werkzeug}}$ ) wurde konstant 6,6 bar eingestellt. Die durchgeführten Versuche mit den verwendeten Prozess-Parametern sind zur Übersicht in Tabelle 46 aufgeführt.



TABELLE 46: ÜBERSICHT DER DURCHGEFÜHRTEN VERSUCHE UND VERWENDETER PROZESS-PARAMETER AN DER DDF-ANLAGE

Probe	Prozessparameter					
	T <sub>heizplatte</sub> [ °C]	p <sub>heizplatte</sub> [bar]	t <sub>heizplatte</sub> [s]	T <sub>werkzeug</sub> [ °C]	p <sub>werkzeug</sub> [bar]	t <sub>werkzeug</sub> [s]
A-1	200	22	180	80	6,6	120
A-2	200	22	1800	80	6,6	120
A-3	220	22	180	80	6,6	120
A-4	220	22	1800	80	6,6	120
A-5	240	22	180	80	6,6	120
N-1	200	22	180	RT	6,6	120
N-2	220	12	180	80	6,6	120
N-3	220	22	90	80	6,6	30
N-4	220	22	180	RT	6,6	120
N-5	220	22	180	80	6,6	120
N-6	220	22	1800	80	6,6	120
N-7	240	12	180	80	6,6	120

Weil die Lamine aus Prepregs mit unterschiedlicher Faserarchitektur hergestellt wurden, können die Ergebnisse aus der Reihe A (Köpergewebe) und der Reihe N (Leinwandgewebe) nur untereinander verglichen werden.

Um die Qualität der hergestellten Verbunde bewerten zu können, wurden von den nach dem DDF-Verfahren hergestellten Laminaten mechanischen Analysen durchgeführt. Die in Tabelle 47 und Diagramm 29 gezeigten interlaminaren Scherfestigkeiten sind ein Indikator für die Haftung der einzelnen Prepreg-Lagen zueinander. Die verwendeten Prüfkörper sind beispielhaft in Abbildung 50 dargestellt

TABELLE 47: ERGEBNISSE DER INTERLAMINAREN SCHERFESTIGKEIT (ILSS)

Bezeichnung	ILSS	
	$\tau_M$ [MPa]	s [MPa]
A-1	28,3	1,73
A-2	47,2	3,69
A-3	39,3	2,13
A-4	49,3	6,89
A-5	43,0	4,41
N-1	38,9	1,01
N-2	40,2	1,54
N-3	35,0	1,38
N-4	41,5	0,87
N-5	43,0	1,76
N-6	39,0	1,69
N-7	43,2	1,91

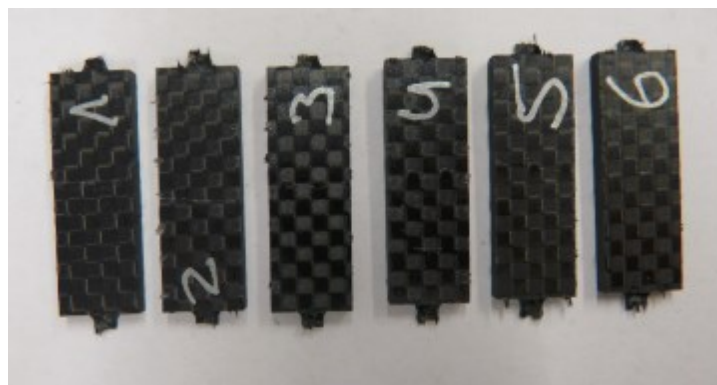


ABBILDUNG 50: ILSS PRÜFKÖRPER AUS DER DDF-ANLAGE

Grundsätzlich zeigt sich eine starke Abhängigkeit der eingestellten Prozess-Parameter zu den ermittelten Scherfestigkeiten. Die ILSS-Werte der Reihe A zeigen dabei eine stärkere Abhängigkeit als die der Reihe N. In Reihe A schwanken die ILSS Werte in einem Bereich zwischen 28,3 MPa und 49,4 MPa in Reihe N lediglich zwischen 35,0 MPa und 43,2 MPa. Die geringeren Schwankungen und auch die geringeren Standardabweichungen können auf die stabilere Faserarchitektur der Reihe N zurückgeführt werden. Die Verbunde aus Reihe N

wurden aus einem sehr stabilen und symmetrisch aufgebauten Leinwandgewebe hergestellt. Das Köpergewebe aus Reihe A zeichnet sich vor allem durch eine gute Drapierbarkeit aus. Allerdings kann die Flexibilität der Fasern so zu ungewollten Faserverzügen während der Konsolidierung führen.

In Diagramm 29 sind die ILSS Werte der Reihe A in Abhängigkeit zur Temperatur und der Zeit in der Heizstation aufgetragen.

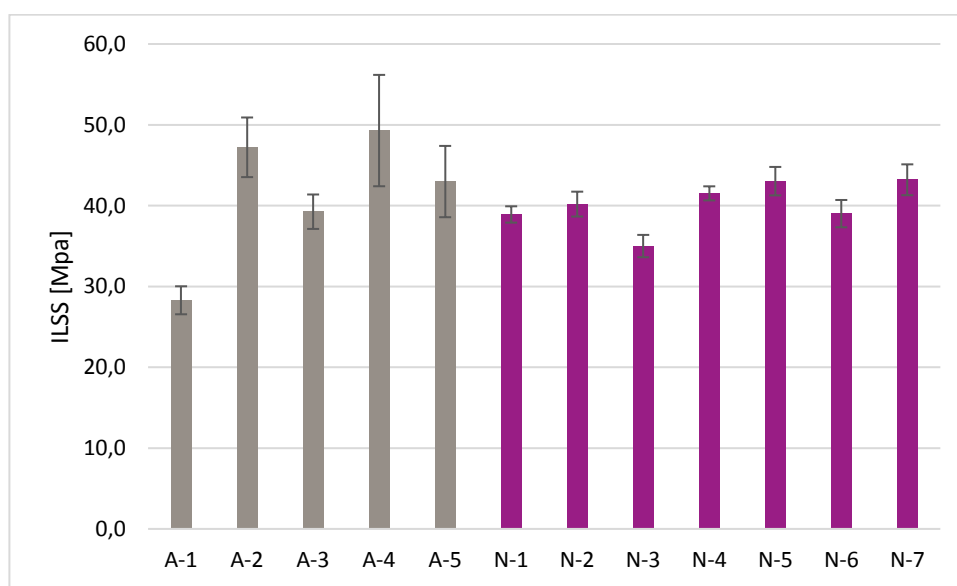


DIAGRAMM 29: INTERLAMINARE SCHERFESTIGKEIT DER NACH DEM DDF VERFAHREN HERGESTELLTEN LAMINATE

Anhand der ersten drei Balken in Z-Richtung wird der Einfluss der Temperatur ersichtlich. Wird die Temperatur schrittweise um 20 °C von 200 °C auf 240 °C bei gleicher Zeit in der Heizstation (180 s) erhöht, steigt der ILSS Wert von 28,3 MPa (A-1) bei 200 °C auf 43,0 MPa (A-5) bei 240 °C an. Dies entspricht einer Steigerung von 52%, welche durch die bessere Fließfähigkeit der Matrix bei höheren Temperaturen erklärbar ist, da die Grenzflächen zwischen den Prepreg-Lagen dementsprechend besser homogenisiert werden können.

Vergleicht man die aufgetragenen Balken in x-Richtung, kann der Einfluss der Zeit in der Heizstation abgelesen werden. Wird die Zeit von 180s (A-1) auf 1800s (A-2) bei 200 °C erhöht, steigt die ILSS um 67% an. Auch hier ist eine bessere Durchmischung der Grenzflächen ausschlaggebend für die erreichte Verbesserung. Demzufolge kann sowohl über eine Temperaturerhöhung als auch durch eine längere Verweilzeit in der Presse die Qualität des

Schichtverbundes erhöht werden. Nicht überraschend zeigt somit Probe A-4, bei der sowohl die Temperatur (220 °C) als auch die Zeit (1800s) erhöht wurden, den besten ILSS Wert von 49,3 MPa. Im Vergleich zu Probe A-1 mit der geringsten Temperatur und der kürzesten Verweilzeit entspricht das einer Steigerung von 74%.

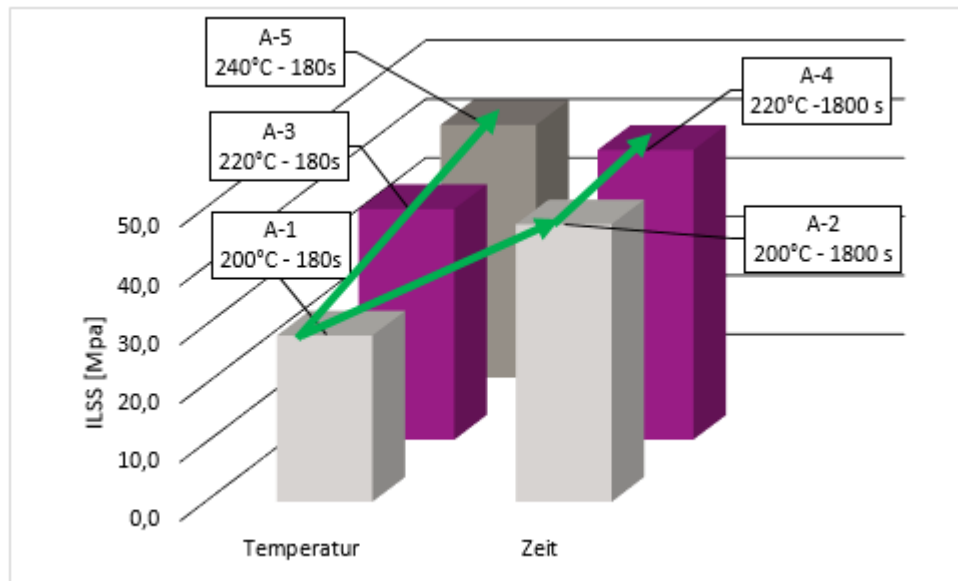


DIAGRAMM 30: EINFLUSS DER TEMPERATUR UND DER ZEIT IN DER HEIZSTATION AUF DIE ILSS

Die Ergebnisse aus der Reihe N bestätigen diese Annahme ebenfalls und zeigen eine verbesserte ILSS bei steigender Temperatur und Zeit in der Heizstation. Überraschend ist hingegen, dass in Reihe N die ILSS bei deutlich erhöhter Zeit wieder etwas abfällt (s. Diagramm 31). Darüber hinaus ist erkennbar, dass bei gleicher Temperatur (220 °C) und gleicher Zeit (180s) in der Heizstation, der Druck in der Heizplatte und die Zeit der Abkühlung im Werkzeug einen Einfluss auf die Haftung zwischen den Prepreg-Lagen haben. Ausgehen von Probe N-6 mit einem Pressdruck von 22 bar und einer Werkzeugtemperatur von 80 °C, nimmt die ILSS zu Probe N-4 mit einer Werkzeugtemperatur bei RT um 4% und zu Probe N-2 mit einem Druck in der Heizplatte von 12 bar um 7% ab. Auch hier ist die Erklärung in der Fließfähigkeit der Matrix begründet. Eine höhere Druckbelastung führt zwangsläufig zu einem höheren Matrixfluss und umgekehrt eine schnelle Abkühlung im Werkzeug zu weniger Matrixfluss. Um ein optimales Ergebnisse zu erhalten, sollten Druck und Werkzeugtemperatur folglich hoch

eingestellt werden, wenngleich der Einfluss von Druck und Werkzeugtemperatur deutlich geringer ist als der von Temperatur und Zeit der Heizplatte.

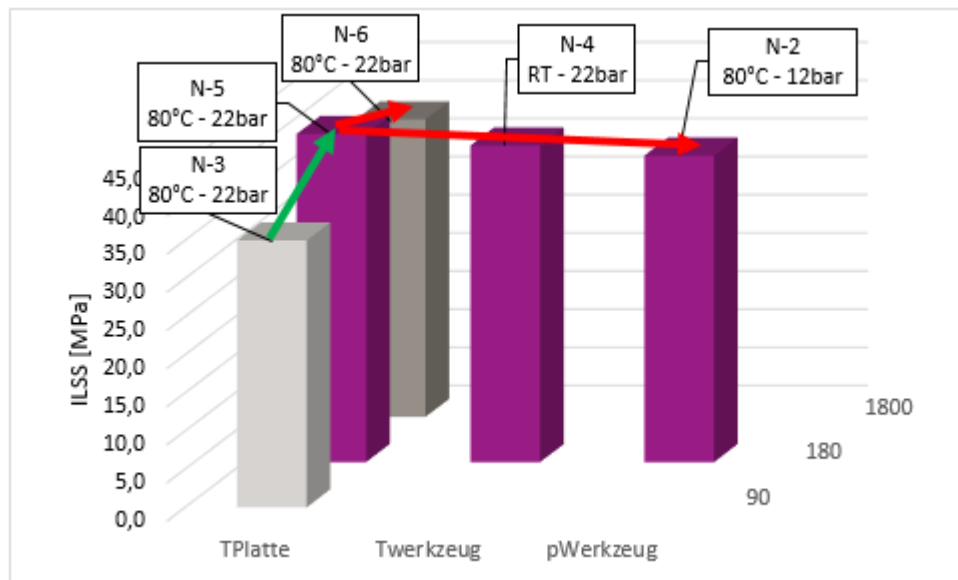


DIAGRAMM 31: EINFLUSS VOM DRUCK DER HEIZPLATTE UND WERKZEUGTEMPERATUR AUF DIE ILSS

*ILSS-Fazit:* Es kann festgehalten werden, dass ein vereinfachter Matrixfluss durch eine Erhöhung der Temperatur (52%) oder der Zeit (67%) in der Heizplatte zu besseren ILSS Werten führt. Auch ein höherer Druck (7%) bei der Konsolidierung und eine langsamere Abkühlung (4%) verbessern die Lagenhaftung zwischen den einzelnen Prepregs.

Wie oben bereits angedeutet, kann es durch einen leichten Matrixfluss aber auch zu Verzügen der Fasern kommen. Dieser Vorgang kann an den erhöhten Standardabweichungen abgelesen werden. Die Faserarchitektur spielt dabei eine wichtige Rolle. Das flexible Köpergewebe aus Reihe A begünstigt diesen Vorgang im Vergleich zu dem stabilen und symmetrischen Leinwandgewebe aus Reihe N. Probe A-1 mit einem geringen Matrixfluss zeigt eine Standardabweichung von 1,7 MPa, Probe A-4 mit einem hohen Matrixfluss von 6,9 MPa. In Reihe N liegen die Standardabweichungen unabhängig von der Prozess-Parametern in einem für das Messverfahren typischen 1-2 MPa.

*Fazit Gewebeart:* Um qualitativ hochwertige Faserverbunde zu erzeugen, empfiehlt es sich daher auf stabile Faserarchitekturen zurückzugreifen.

Da es sich bei den ermittelten Kennwerten der ILLS strenggenommen nur um ein Instrument der Qualitätssicherung handelt und für eine spätere Auslegung von Bauteilen nur ein Schwellenwert von ca. 40 MPa erreicht werden muss, wurden von den angefertigten Faserverbunden zusätzlich noch ein Biegeversuch und ein Zugversuch durchgeführt. So können die Einflüsse der Prozess-Parameter auf auslegungsrelevante Materialgrößen wie Festigkeit und Steifigkeit ermittelt werden. Die Ergebnisse aus dem Biegeversuch sind in Tabelle 48 dargestellt.

TABELLE 48: ERGEBNISSE AUS DEM BIEGEVERSUCH DER NACH DEM DDF VERFAHREN HERGESTELLTEN FASERVERBUNDE

Bezeichnung	Biegeversuch					
	$\sigma_M$ [MPa]	s [MPa]	$\epsilon_{Bruch}$ [%]	s [%]	$E_{mod}$ [GPa]	s [GPa]
A-1	539	17	0,8	0,1	63	4,6
A-2	791	80	1,2	0,2	66	3,5
A-3	819	34	1,4	0,1	62	1,3
A-4	807	32	1,3	0,1	62	1,5
A-5	758	94	1,2	0,2	64	2,1
N-1	530	40	1,0	0,1	53	2,2
N-2	671	43	1,3	0,1	51	0,9
N-3	617	42	1,2	0,1	51	0,6
N-4	709	49	1,3	0,1	56	1,8
N-5	738	42	1,5	0,1	53	0,7
N-6	782	34	1,5	0,1	54	1,2
N-7	746	26	1,5	0,1	53	1,1

Betrachtet man zunächst die ermittelten E-Module als Kenngröße für die Materialsteifigkeit (Diagramm 32), kann kein Einfluss der Prozess-Parameter festgestellt werden. Dies entspricht den Erwartungen, da die Steifigkeit eines Faserverbundes hauptsächlich durch die eingesetzten Fasern und weniger vom Matrixmaterial oder der Verbundqualität abhängen. Nach der Norm (DIN EN ISO 14125) wird der E-Modul als die Steigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve in einem Bereich zwischen 0,05% und 0,25% Dehnung, also weit vor einem Versagen des Materialverbundes, aufgenommen. Demzufolge ist es nicht verwunderlich, dass Unterschiede nur zwischen den Reihen A und N mit unterschiedlicher Faserarchitektur, nicht aber innerhalb der Reihen mit gleicher Faser festgestellt werden können.

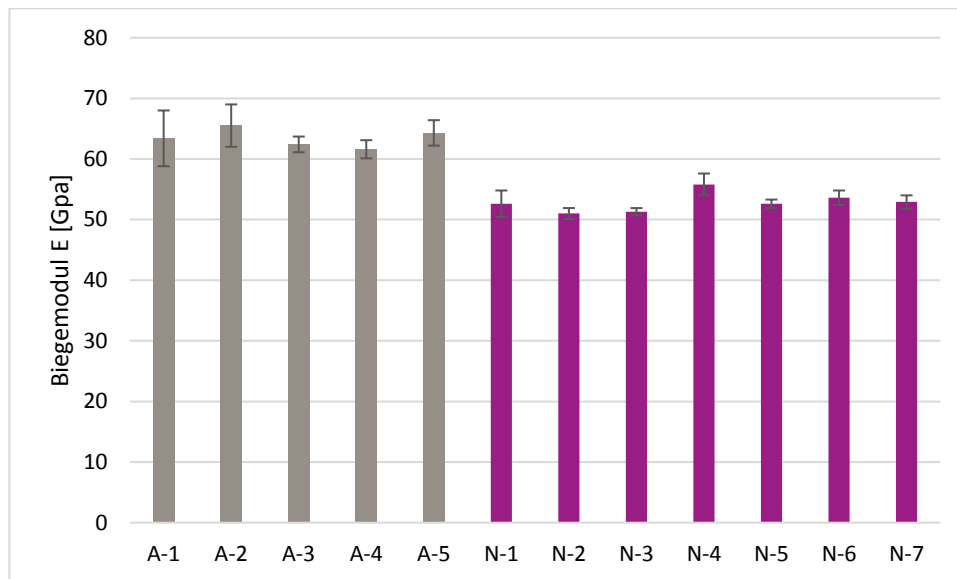


DIAGRAMM 32: BIEGEMODULE DER NACH DEM DDF VERFAHREN HERGESTELLTEN LAMINATE

*Fazit Biegemodul: Auch bei der Betrachtung der Steifigkeit zeigt sich die Abhängigkeit von der Faserarchitektur, wobei die Prozess-Parameter keinen signifikanten Einfluss haben.*

Bei der Materialfestigkeit (Diagramm 33) sind hingegen deutliche Einflüsse aller Prozess-Parameter erkennbar.

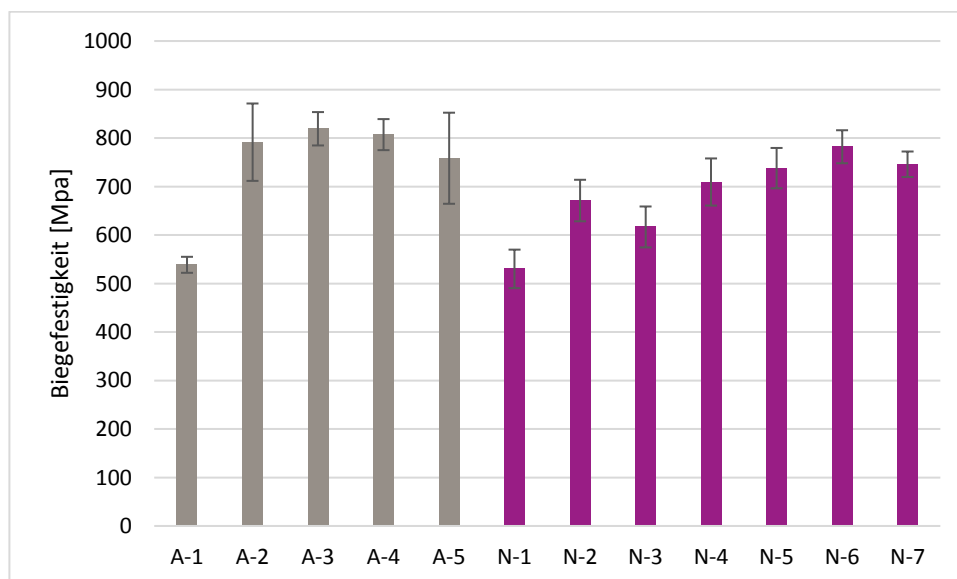


DIAGRAMM 33: FESTIGKEITEN DER NACH DEM DDF VERFAHREN HERGESTELLTEN FASERVERBUNDE

Ähnlich wie bei der ILSS nimmt die Biegefestigkeit mit steigender Temperatur und Zeit in der Heizplatte zu. Betrachtet man die Balken in Diagramm 34 von Probe A-1 mit 200 °C zu den Proben A-3 (220 °C) und Probe A-5 (240 °C) ist eine Zunahme der Biegefestigkeit von 52% bzw. 41% erkennbar. Wird die Zeit in der Heizplatte von 180s (A-1) auf 1800s (A-2) erhöht, nimmt die Biegefestigkeit um 50% zu. Der Einfluss von Temperatur und Zeit auf die Festigkeit sind somit direkt Übertragbar auf die Einflüsse der ILSS.

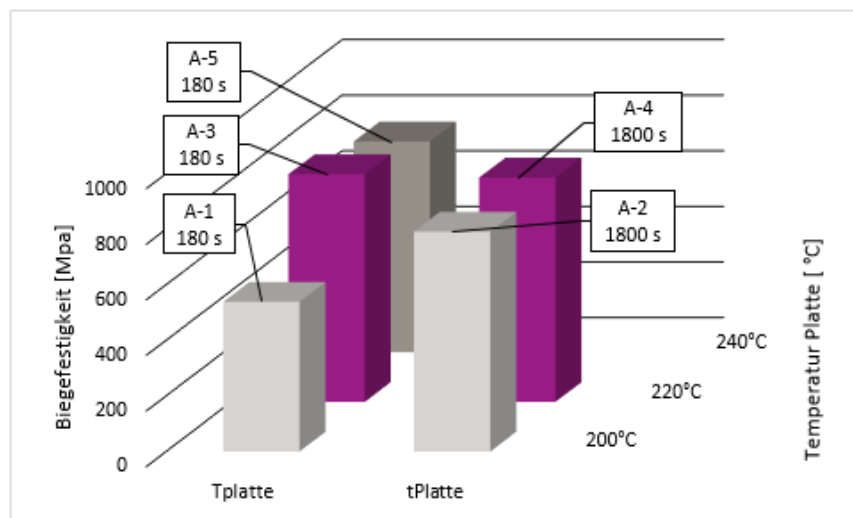


DIAGRAMM 34: EINFLUSS DER TEMPERATUR UND DER ZEIT IN DER HEIZPLATTE AUF DIE BIEGEFESTIGKEIT

Ähnlich wie bei der Untersuchung der ILSS zeigen auch die Biegefestigkeiten entsprechende Abhängigkeiten von Temperatur und Druck. Die Festigkeit nimmt mit einer geringeren Werkzeugtemperatur um 4% (N-5 zu N-4) und mit einem geringeren Druck um 9% (N-5 zu N-2) ab (Diagramm 35).



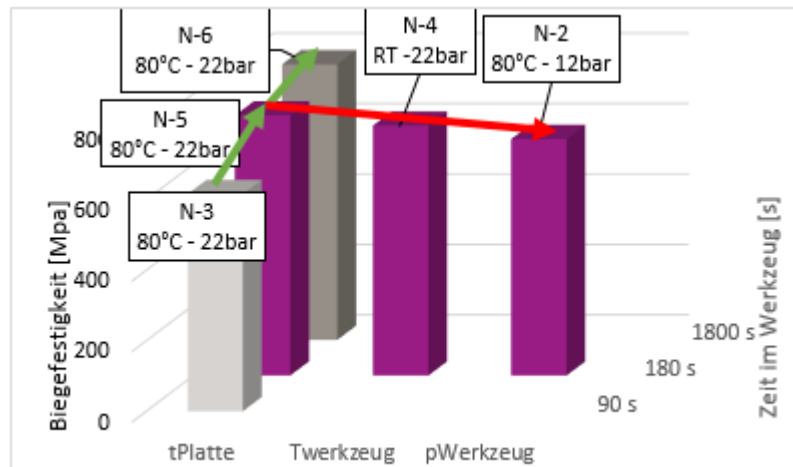


DIAGRAMM 35: EINFLUSS VOM DRUCK IN DER HEIZPLATTE UND DER WERKZEUGTEMPERATUR AUF DIE BIEGEFESTIGKEIT

Auch die Ergebnisse aus dem Zugversuche zeichnen ein ähnliches Bild und sind daher zur Übersicht nur in Tabelle 49 dargestellt. Die verwendeten Prüfkörper sind beispielhaft in Abbildung 51 dargestellt

TABELLE 49: ERGEBNISSE AUS DEM ZUGVERSUCH DER NACH DEM DDF VERFAHREN HERGESTELLTEN FASERVERBUNDE

Bezeichnung	Zugversuch					
	$\sigma_M$ [MPa]	s [MPa]	$\epsilon_{Bruch}$ [%]	s [%]	$E_{mod}$ [GPa]	s [GPa]
A-1	817	20	1,3	0,07	67	2,2
A-2	869	50	1,3	0,04	69	1,8
A-3	857	41	1,3	0,09	69	1,3
A-4	851	98	1,3	0,31	67	1,3
A-5	788	31	1,2	0,09	66	1,6
N-1	788	26	1,3	0,04	59	1,7
N-2	784	29	1,3	0,05	56	0,8
N-3	765	18	1,3	0,03	57	1,3
N-4	793	21	1,3	0,03	58	1,4
N-5	-	-	-	-	-	-
N-6	814	11	1,4	0,03	58	0,7
N-7	-	-	-	-	-	-

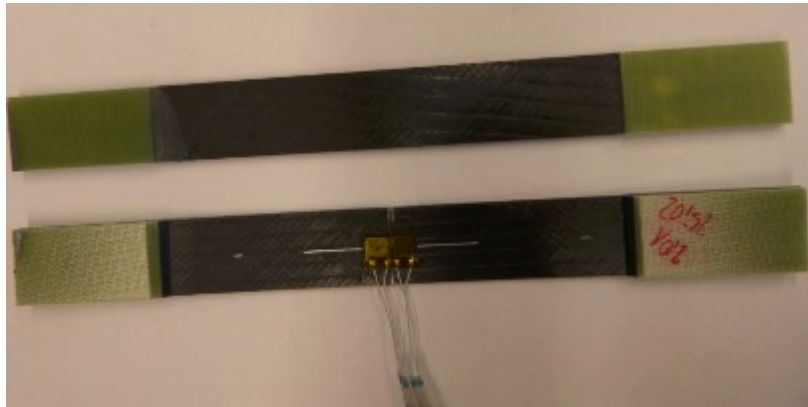


ABBILDUNG 51: ZUGPRÜFKÖRPER FÜR DEN ZUGVERSUCH DER LAMINATE AUS DER DDF-ANLAGE

*Fazit: Im Vergleich zum Prozess im Labormaßstab konnten die mechanischen Eigenschaften verbessert werden. Schon innerhalb der Versuchsreihe im DDF-Verfahren zeigt sich der starke Einfluss von Temperatur und Zeit. Im Laborprozess konnte auf Grund der sehr schnellen Abkühlung nur ein beschränkter Matrixfluss erzeugt werden. Im DDF-Verfahren findet die Konsolidierung in einer beheizbaren Presse statt. Somit wird sichergestellt, dass die gesamte Zeit im Werkzeug die gewünschte Temperatur gehalten wird und die Matrix unter Druck fließen kann. Erst in einem zweiten Werkzeug wird unter Druck abgekühlt.. Für ein thermisch reversibles Polymersystem, empfiehlt es sich ein 2 stufiges Pressensystem mit getrennter Aufheizung und Kühlung zu nutzen, um dem Material die nötige Zeit für die Durchmischung der einzelnen Lagen zu geben. Alle mechanischen Eigenschaften, konnten so deutlich verbessert werden*

#### 5.2.1.4 Umformungsversuche in der DDF-Anlage

In der DDF-Anlage des IKV Aachen können neben flachen Laminaten durch einen Werkzeugwechsel in der zweiten Presseinheit umgeformte Bauteile hergestellt werden. Anhand der Ergebnisse aus den mechanischen Analysen der flachen Lamine konnten optimale Prozess-Parameter ermittelt werden. Ob diese Prozess-Parameter auch eine optimale Umformung ermöglichen, konnte anhand der Ergebnisse nicht abgelesen werden. Um auch hier sicherzustellen, dass mit diesem Verfahren und der gewählten Prozess-Parameter die zu guten mechanischen Eigenschaften führen, auch eine gute Umformung möglich ist, wurde die Anlage

mit einem einseitigen Werkzeug zur Abbildung von kästchen-förmigen Bauteilen ausgestattet und Bauteile aus drei verschiedenen Prepreg-Materialien (s. Tabelle 50) hergestellt.

TABELLE 50: ÜBERSICHT DER EINGESETZTEN PREPREGS

Bezeichnung	PP-G-1543A	PP-C-62C	PP-C-1543A
Fasertyp	ITG Style 92145	ECC Kramer Style 452 Aero	Saertex U-V-C 154 g/m <sup>2</sup> - Toray T700
Matrix	T1543A	AP 14.04. ST 62 C	T1543A
Faser-Matrix-Anteil	60/40	50/50	60/40

Um die Einflüsse der einzelnen Prozessgrößen auf die Umformung zu ermitteln, wurde sowohl die Temperatur des ersten Werkzeugs in der Heizstation ( $T_{\text{Heizplatte}}$ ) zwischen 180 °C und 300 °C, die Zeit in der Heizplatte ( $t_{\text{Heizplatte}}$ ) zwischen 90 s und 180 s als auch der Druck ( $p_{\text{Heizplatte}}$ ) zwischen 25 bar und 30 bar variiert. Bei dem zweiten Werkzeug wurde der pneumatische Druck zur Umformung ( $p_{\text{Werkzeug}}$ ) zwischen 5,0 bar und 6,6 bar verändert. Die Temperatur im Werkzeug ( $T_{\text{Werkzeug}}$ ) blieb konstant bei 80 °C und Zeit im Werkzeug ( $t_{\text{Werkzeug}}$ ) konstant bei 120 s (s. Tabelle 51).

TABELLE 51: ÜBERSICHT DER EINGESETZTEN MATERIALIEN UND EINGESTELLTEN PROZESS-PARAMETER

Bezeichnung	Lagen und Fasertyp	Prozessparameter					
		$T_{\text{heizplatte}}$ [ °C]	$p_{\text{Heizplatte}}$ [bar]	$t_{\text{Heizplatte}}$ [s]	$T_{\text{werkzeug}}$ [ °C]	$p_{\text{Werkzeug}}$ [bar]	$t_{\text{Werkzeug}}$ [s]
G-1	5x GF	180	25	90	80	5,0	120
G-2	5x GF	185	25	90	80	5,0	120
G-3	5x GF	200	25	90	80	5,0	120
G-4	5x GF	200	35	90	80	5,0	120
G-5	5x GF	220	35	90	80	5,0	120
G-6	5x GF	220	35	90	80	6,6	120
G-7	5x GF	220	35	180	80	6,6	120
A-8	5x CF	220	35	180	80	6,6	120
A-9	5x CF	300	35	180	80	6,6	120
U-10	3x CF-UD	220	35	180	80	6,6	120

Die ersten sieben Versuche wurden aus Glasfaser verstärkten Prepregs hergestellt, um eine Farbänderung durch eine erhöhte Temperatur und einsetzender Nebenreaktion des MXBI erkennbar zu machen.

Bauteil 1 wurde mit einer Temperatur von 180 °C und 90 Sekunde bei 25 bar konsolidiert. Die Umformung ist dabei unzureichend. Dies ist vor allem an den sich ausbildenden Radien in den Eckbereichen zu erkennen. Bei einer vollständigen Umformung wie bei Bauteil 10, bilden sich 90° Winkel und eine klare Kante aus.

Mit steigender Temperatur von 185 °C bis 220 °C bei ansonsten gleichen Parameter (Bauteile 2 bis 5) wird der Radius immer kleiner und geht schrittweise weiter in den angestrebten 90° Winkel über. Erkennbar ist dabei allerdings auch eine stärkere Verfärbung des Materials. Bei Bauteil 6 wurde zusätzlich noch der pneumatische Druck im eigentlichen Umformwerkzeug von 5,0 bar auf 6,6 bar erhöht, was zur Folge hat, dass der Radius nochmal deutlich verkleinert werden konnte. Eine Steigerung der Konsolidierungszeit von 90 s auf 180 s (vgl. Bauteil 6 und 7) zeigt dabei keine signifikante Verbesserung.

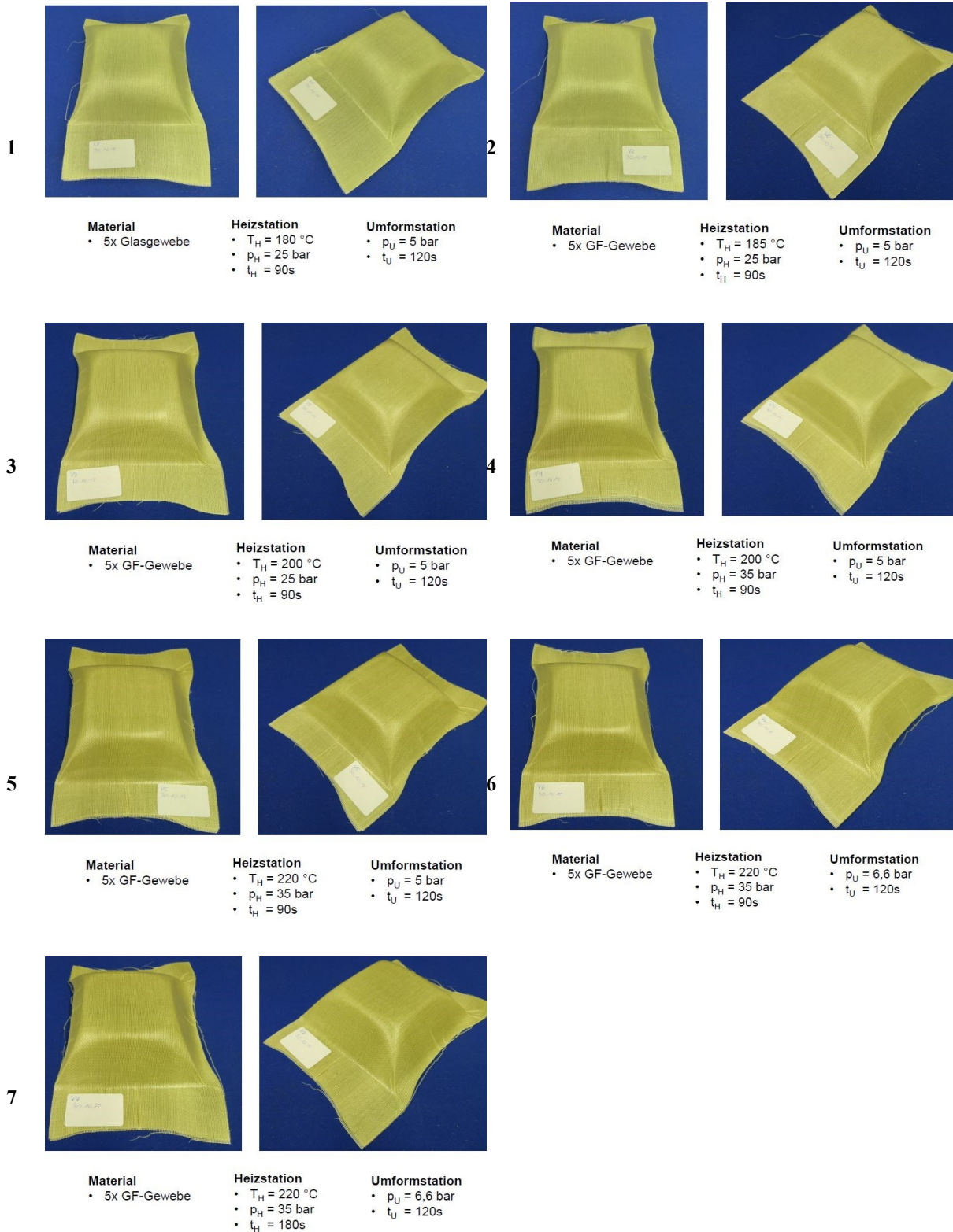


ABBILDUNG 52: DARSTELLUNG DER AUS GLASFASERVERSTÄRKTEN PREPREGS HERGESTELLTEN  
UMGEFORMTEN BAUTEILE AUF DER DDF-ANLAGE



Auch mit dem sehr stabilen Kohlenstofffaser-basierten Leinwandgewebe von Bauteil 8 konnte mit den getroffenen Parametern eine gute Umformung erzielt werden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur von 220 °C auf 300 °C (Bauteil 9) führt lediglich zu einer deutlichen Verfärbung des Materials, ohne die Umformung weiter zu verbessern.

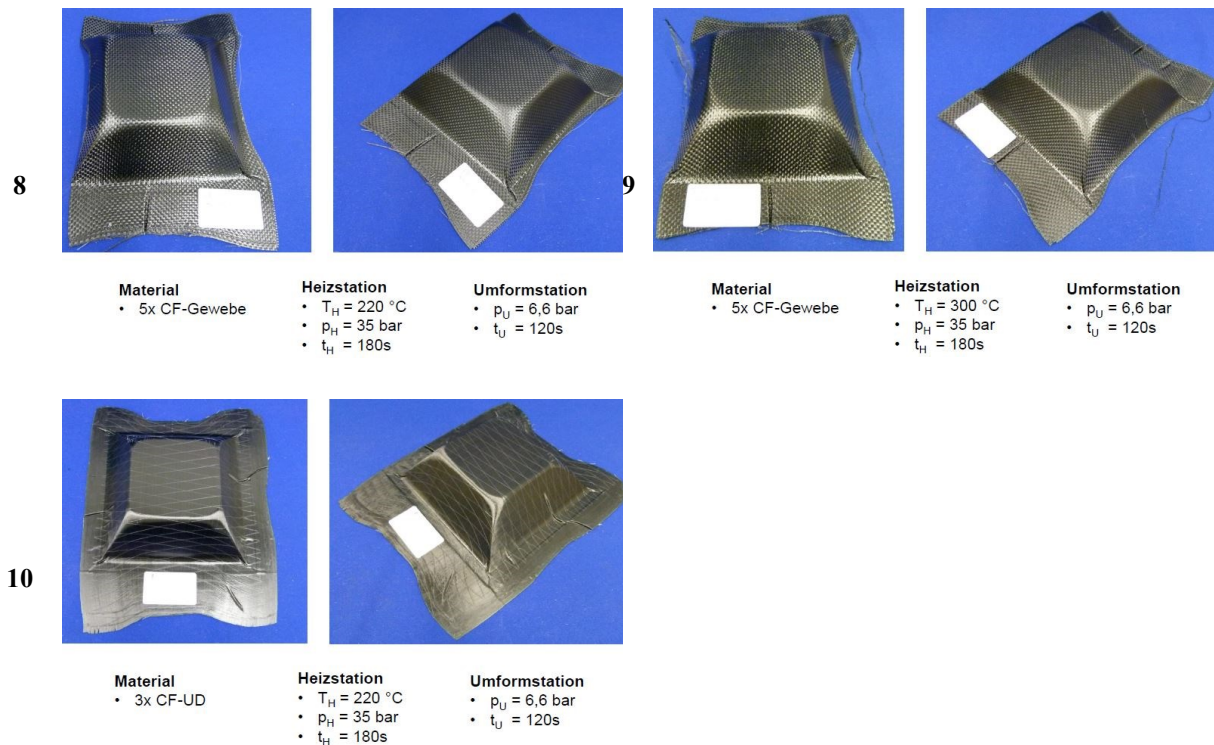


ABBILDUNG 53: DARSTELLUNG DER AUS CF-PREPREGS HERGESTELLTEN UMGEFORMTEN BAUTEILE

Die besten Umformungsergebnisse konnten mit einer Temperatur von 220 °C und einem pneumatischen Druck von 6,6 bar mit dem sehr flexiblen unidirektionalem CF-Gelege erreicht werden (Bauteil 10). Hier ist kein Radius mehr erkennbar, sondern klar definierten 90° Winkel.

*Fazit: Grundsätzlich ist ein Prozess mit einer Konsolidierung, bei der gleichzeitig Druck und Temperatur aufgebracht wird und in einem zweiten Schritt unter Druck gekühlt wird, deutlich zielführender als ein Prozess mit einer getrennten Aufheizung und späteren Konsolidierung im kalten Werkzeug. Dies zeigt sich vor allem in den besseren mechanischen Eigenschaften der Lamine aus dem DDF Verfahren im Vergleich zu den Laminaten aus den Laborversuchen aus Kapitel 5.2.1.1.*

*Auch Zykluszeiten im Bereich von ca. 180 Sekunden sind mit guten Ergebnisse im DDF-Verfahren realisierbar. Bei Bauteil 5 und 6 aus Tabelle 51 sind gute Umformungen in einer Gesamtzykluszeit von 210 Sekunden erzielt worden und ist vergleichbar mit der von thermoplastischen Composites.*

*Potential für eine Verkürzung der Zykluszeit zeigt sich bei der Abkühlzeit von 120 Sekunden im zweiten Werkzeug. In den Versuchen konnte gezeigt werden, dass eine kürzere Abkühlzeit, nur zu einer geringen Abnahme der mechanischen Eigenschaften führt.*

## **5.2.2 Automatisierter Herstellungsprozess im Industriemaßstab**

In den Kapiteln 5.2.1.2 und 5.2.1.3 konnten die Prozess-Parameter charakterisiert und zwei funktionierende Prozesse im Labormaßstab dargestellt werden. Auf Basis der Ergebnisse wurde folgendes Setup zur automatisierten Umsetzung für eine Prozesskette vom Prepreg-Aufbau zum fertigen Bauteil (B-Säulen-Modell eines Fahrzeugs) ausgewählt (s. Abbildung 54). Die Versuche wurden gemeinsam am Forschungszentrum in Lyon der Fa. Plastic Omnium Auto Exterior Division durchgeführt.

Bei dem ausgewählten Prozess wurde ein Prepreg-Aufbau über ein Förderband in einen IR-Ofen transportiert. Der IR-Ofen wurde in 3 Heizzonen mit IR Strahler unterschiedlicher Intensität aufgeteilt, um eine schrittweise Aufheizung bis zur gewünschte Temperatur zur ermöglichen. Hinter dem Ofen wird der erwärmte Prepreg-Aufbau durch einen Industrie Roboter mit Vakuumgreifer aufgenommen und in die Presse überführt. Der Versuchsaufbau ist im experimentellen Teil in Kapitel 8.2.5.3 beschrieben.

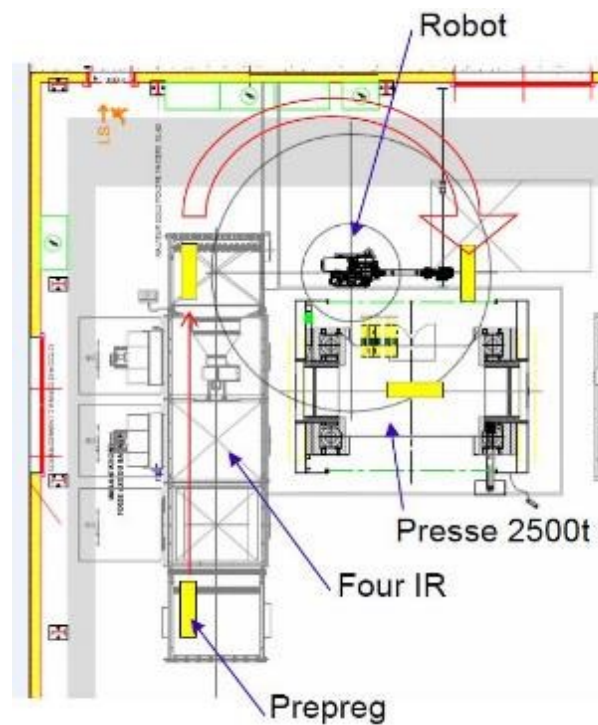


ABBILDUNG 54: PROZESSKETTE FÜR DIE AUTOMATISIERTE HERSTELLUNG EINER B-SÄULE AUS PREPREG-HALBZEUGEN (165)

Für die Versuche wurden die in Tabelle 52 dargestellten Prepreg Materialien verwendet.

TABELLE 52: ÜBERSICHT DER EINGESETZTE PREPREG MATERIALIEN

	Bezeichnung PP-C-01C	Bezeichnung PP-C-62C
Fasertyp	ECC Kramer Style 447 Aero	ECC Kramer Style 452 Aero
Matrix	PT 723-TI-01C (2)	AP 14.04. ST 62 C
Faser-Matrix-Anteil	70/30	50/50
Prepreg Dicke	0,30 mm	0,39 mm

In einem ersten Schritt wurde aus Prepreg PP-C-01C ein 10 lagiger Aufbau mit 3 Thermofühler zur Aufnahme des Temperaturprofils während der Aufheizung hergestellt und auf eine



Temperatur von 250 °C erwärmt. Die benötigte Zeit bis zur vollständigen Erwärmung beträgt 260 Sekunden.

Bei den Laborversuchen aus Kapitel 5.2 wurde festgestellt, dass der Lagenaufbau ohne Isolationsschicht sehr schnell an Wärme verliert. Die dort eingestellte Temperatur von 220 °C reicht nicht aus, um eine Konsolidierung in einem geeigneten Temperaturbereich durchzuführen. Daher wurde in diesem Versuch eine Zieltemperatur von 250 °C angestrebt. Wie das Diagramm zeigt reicht bei der dreistufigen Aufheizung eine Gesamtheizzeit von 240 s aus, um die gewünschte Temperatur einzustellen. Im Anschluss wurde mittels einer Wärmebildkamera die Temperatur beim Verlassen des Ofens aufgenommen (s. Abbildung 55).

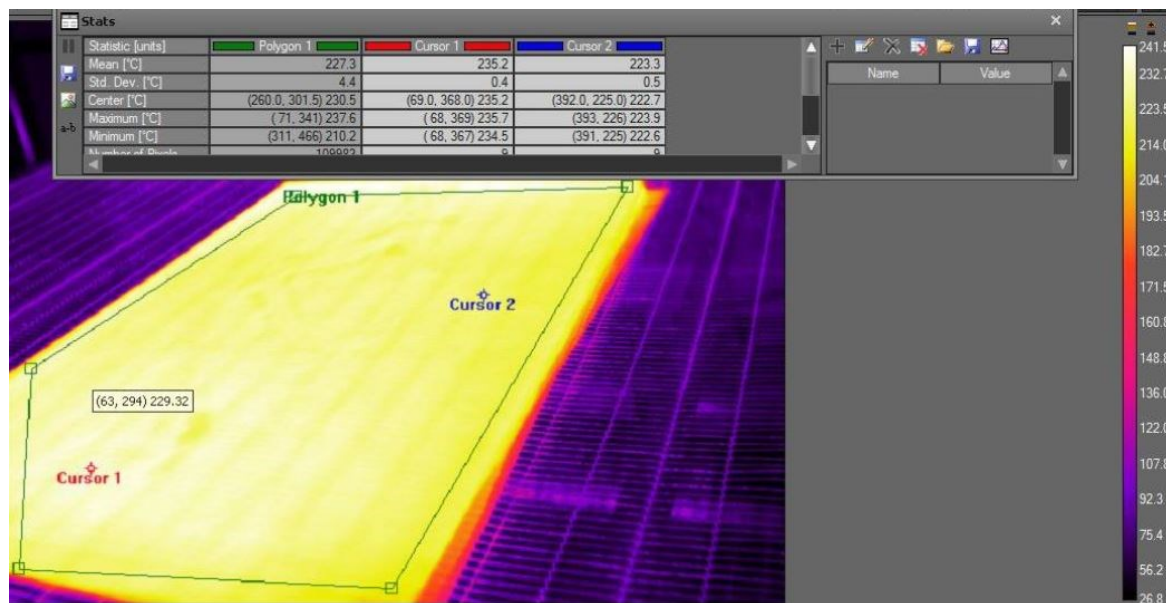


ABBILDUNG 55: WÄRMEBILDAUFNAHME DIREKT NACH DEM AUSTRITT AUS DEM OFEN (165)

Die Aufnahme zeigt eine mittlere Temperatur von 227 °C für den gesamten Aufbau an der Oberfläche an (Polygon 1). Durch die Punktbestimmungen (Cursor 1&2) können Unterschiede in der Temperatur von 13 °C gemessen werden. Anhand des Wärmebilds lassen sich ebenfalls Unterschiede des Faser-Matrix-Anteils bestimmen. Aufbauten mit höherem Matrixanteil kühlen langsamer ab als Aufbauten mit geringerem Matrixanteil, da das Polymer eine deutlich

höhere Wärmekapazität aufweist als das Fasermaterial. Es ist also davon auszugehen, dass am Messpunkt Cursor 1 der Matrixanteil höher ist, als an Messpunkt Cursor 2.

Da die Aufheizung im Ofen wie geplant funktionierte, wurden Versuche mit den in Tabelle 53 gezeigten Materialien und Parametern gefahren. Trotz der hohen Temperatur am Ausgangsofen konnte nur unter sehr aggressiven Pressparametern ein konsolidiertes Bauteil hergestellt werden (B-Säule-5 / Tabelle 53).

TABELLE 53: ÜBERSICHT DER PROZESS-PARAMETER FÜR PREPREG MATERIAL PP-C-01-C

Probe/Lagen	Prepreg	T <sub>Ofen</sub> ( °C) / t <sub>Ofen</sub> (s)	p <sub>Presse</sub> (bar)	t <sub>Presse</sub> (s)	T <sub>Presse</sub> ( °C)	Konsolidierung
B-Säule-1 / 10	PP-C-01C	1. 140 / 80 2. 190 / 80 3. 220 / 80	50	60	88	Nein
B-Säule-2 / 10		1. 180 / 80 2. 220 / 80 3. 250 / 80	50		90	Nein
B-Säule-3 / 10			50		100	Ja / Komplette Delaminierung der Seiten und partielle Delaminierung der Oberflächen / starke Faltenbildung
B-Säule-4 / 8			100		100	Ja / starke partielle Delaminierung / Faltenbildung im oberen Bereich
B-Säule-5 / 10			100		115	Ja / leichte partielle Delaminierung / Faltenbildung im oberen Bereich

Anhand der optischen Untersuchung zeigte sich eine sehr ungleichmäßige und generell mangelhafte Konsolidierung des Bauteils. Erst bei sehr hohen Prozess-Parametern mit einer Aufheizung auf 250 °C und einem Konsolidierungsdruck von 100 bar konnte aus den Prepregs ein Faserverbund hergestellt werden. Das entsprechende Bauteil (Probe B-Säule-5 / Tabelle 52) aus Abbildung 56 zeigt in den ebenen Bereichen deutliche Ausbeulungen (1/2),

dementsprechend ist die Haftung zwischen den Prepreg-Lagen unzureichend und der Verbund delaminiert. Auch die Faltenbildung (3) am Ende der B-Säule weist auf einen schlechten Matrixfluss hin. Wie in den Laborversuchen bestätigt sich auch im automatisierten Prozess, dass die Prepregs mit einem Matrixanteil von 30 gew.% zu schnell abkühlen, um die Grenzflächen zwischen den Prepreg-Lagen zu schließen. Die Bauteilqualität ist folglich nicht ausreichend.

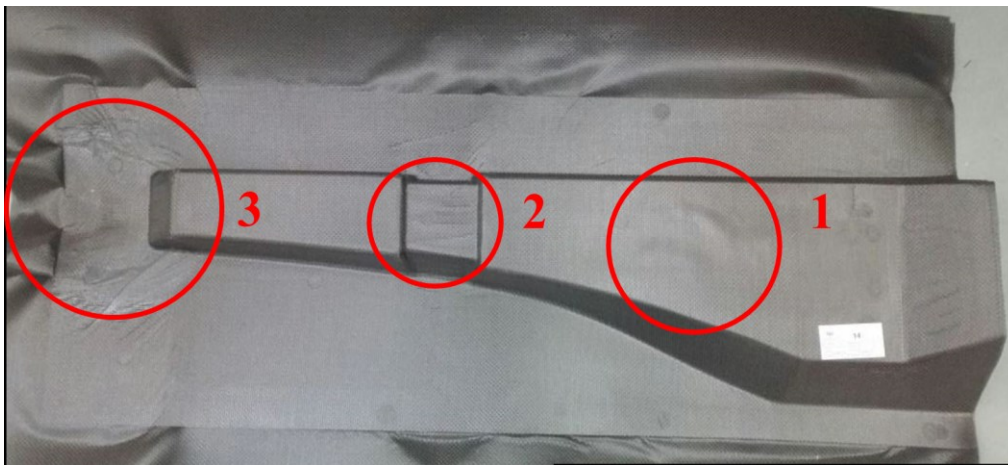


ABBILDUNG 56: OPTISCHE UNTERSUCHUNG DER PROBE B-SÄULE-5 AUS PREPREG MATERIAL PP-C-01C

In Kapitel 5.2.1 konnte bereits festgestellt werden, dass ein höherer Matrixanteil im Faserverbund auf Grund der langsameren Abkühlung zu einer besseren Konsolidierung der Prepregs zu einem Laminat führt. Daher wurden fünf weitere Bauteile (B-Säule-6 bis 10) aus Prepregs mit einem Matrixanteil von 50 gew.% hergestellt. Da sich im Vorfeld bei der Herstellung der ersten fünf Bauteile (B-Säule-1 bis 5) zeigte, dass eine gute Konsolidierung nur bei einem hohen Pressdruck ( $p_{\text{Presse}}$ ) und einer hohen Werkzeugtemperatur ( $T_{\text{Presse}}$ ) möglich ist, wurde bei Herstellung der in Tabelle 54 dargestellten Bauteile Drücke zwischen 70 bar und 200 bar eingestellt. Auch die Werkzeugtemperatur wurde noch einmal deutlich auf 140 °C bis 160 °C erhöht, um den Aufbau möglichst lang im Temperaturfenster zu halten.

TABELLE 54: ÜBERSICHT DER PROZESS-PARAMETER DER B-SÄULEN AUS PREPREG MATERIAL PP-C-62C

Probe/Lagen	Prepreg	T <sub>Ofen</sub> ( °C) / t <sub>Ofen</sub> (s)	p <sub>Presse</sub> (bar)	t <sub>Presse</sub> (s)	T <sub>Presse</sub> ( °C)	Konsolidierung
B-Säule-6 / 10	PP-C-62C	1. 180 / 80 2. 220 / 80 3. 250 / 80	100	60	160	Ja/ starke Stauchung des Materials und Faltenbildung
B-Säule-7/ 9			100		150	Ja/ leichte Stauchung des Materials
B-Säule-8 / 8			100		150	Ja
B-Säule-9 / 8			70		140	Ja
B-Säule-10 / 8			200		140	Ja
Referenz		Aufheizung in der Pressen	70	1800	185	Ja

Das Wärmebild des Prepreg-Aufbaus im Werkzeug zeigt eine Temperaturverteilung von 182 °C am Randbereich bis 198 °C in der Mitte an (Abbildung 57) und liegt dementsprechend exakt im idealen Temperaturfenster von 185 °C bis 200 °C. Von einer stärkeren Erwärmung der Prepregs wurde daher abgesehen, da wie in Kapitel 4.1 beschrieben die Wahrscheinlichkeit einer Nebenreaktion des MXBI erhöht werden würde.

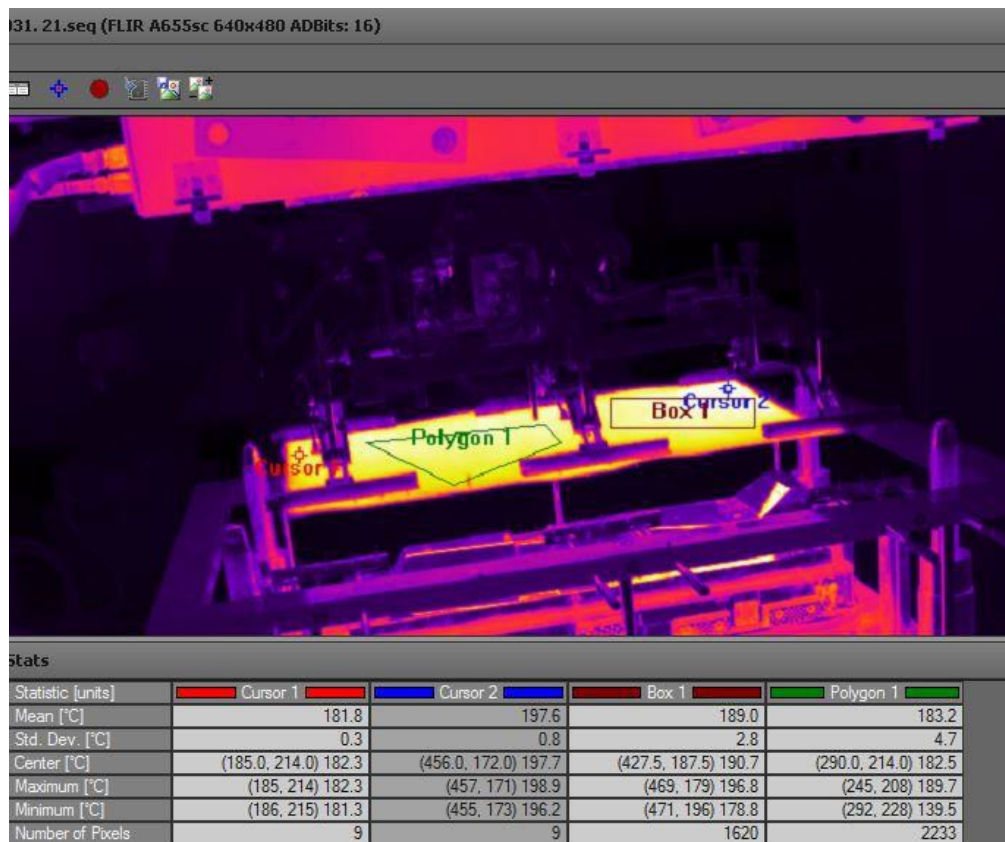


ABBILDUNG 57: WÄRMEBILDAUFNAHME DES AUFGEHEIZTEN PREPREG AUFBAUS IM WERKZEUG (165)

Vor der mechanischen Analyse wurden auch die aus dem Prepreg-Material mit höherem Matrixanteil hergestellten Bauteile optisch untersucht. Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass mit allen fünf Aufbauten eine deutlich bessere Konsolidierung erreicht werden konnte.

Auffällig ist hingegen, dass die Lagenanzahl einen signifikanten Einfluss auf die optische Qualität besitzt. Bei der in Abbildung 58 gezeigten Probe B-Säule-6 mit 10 Prepreg-Lagen ist eine deutliche Stauchung (B-6-1) und sogar eine Abscherung der Matrix und Schädigung der Faser durch die weißlichen Flächen erkennbar (B-6-2 und B-6-3). Grund dafür ist die erhöhte Ausgangsdicke (von 0,3 mm auf 0,39 mm), da die maximal zulässigen Dimensionen des Werkzeugs überschritten werden.



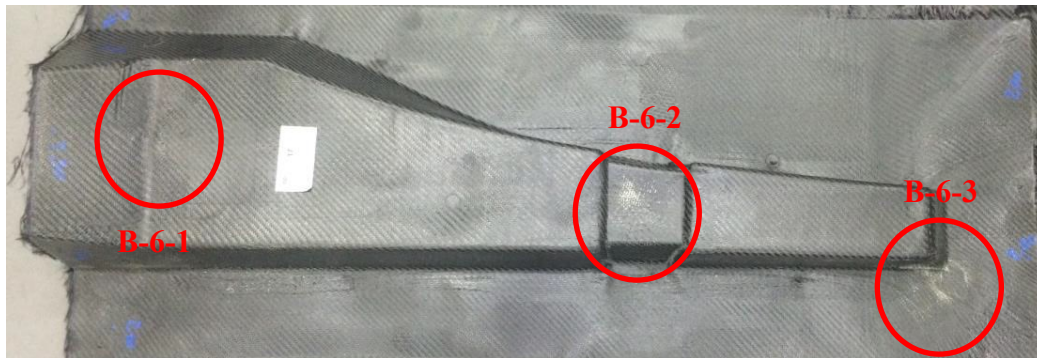


ABBILDUNG 58: OPTISCHE UNTERSUCHUNG DER PROBE B-SÄULE-6

Daher wurde zunächst die Lagenanzahl auf 9 (B-Säule-7) und anschließend auf 8 (B-Säule-8 bis 10) verringert. Bei Probe B-Säule-7 (Abbildung 59) ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die Stauchung (B-7-1) also auch die weißliche Färbung (B-7-2 und B-7-3) deutlich abnehmen.

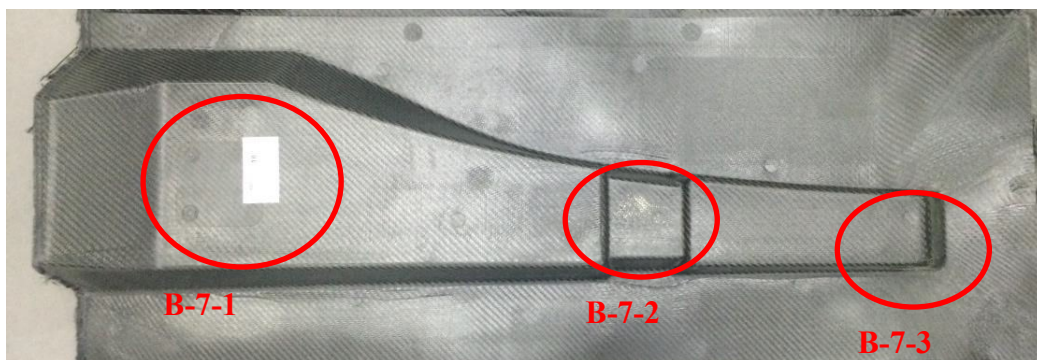


ABBILDUNG 59: OPTISCHE UNTERSUCHUNG DER PROBE B-SÄULE-7

Bei den Proben mit 8 Lagen (Abbildung 60, beispielhaft für Probe B-Säule-8) können die optisch erkennbaren Fehlstellen nahezu vollständig behoben werden. Bereich B-8-1 zeigt eine ideale Abformung der Werkzeugkonturen und die weißliche Färbung in Bereich B-8-2 ist nicht mehr zu erkennen. Lediglich in Bereich B-8-3 ist noch eine Verfärbung im Bereich der stärksten Umformung erkennbar.

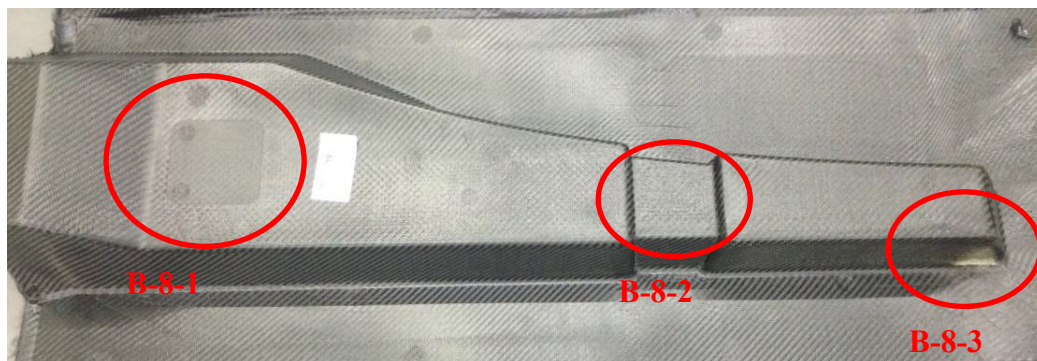


ABBILDUNG 60: OPTISCHE UNTERSUCHUNG DER PROBE B-SÄULE-8

Nachdem bei der optischen Untersuchung der Bauteile eine gute Qualität festgestellt werden konnte, wurden aus den ebenen und flachen Seitenbereichen (s. Abbildung 61) Prüfkörper für mechanische Analysen entnommen werden. Bei Probe B-Säule-6 konnten keine Prüfkörper entnommen werden. Grund dafür war die um 20 °C höhere Werkzeugtemperatur, da hier das Material bei der Entnahme aus dem Werkzeug noch so warm und flexibel war, dass sich die Seitenteile verformten und keine ebenen Flächen bildeten. Nachfolgend sind daher nur die Ergebnisse der Proben B-Säule-7 bis 10 dargestellt.

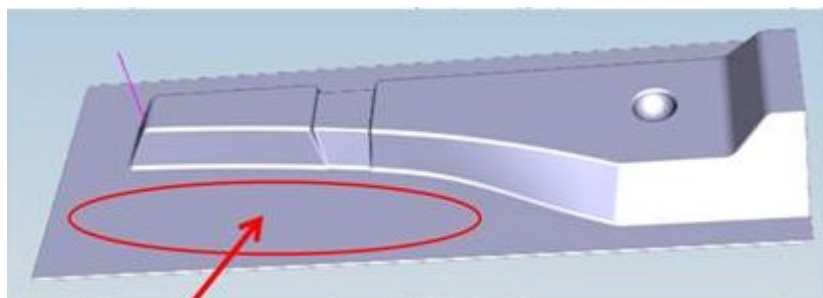


ABBILDUNG 61: ENTNAHMEPLAN DER PROBEN FÜR DIE MECHANISCHEN ANALYSEN (165)

Betrachtet man die in Diagramm 36 dargestellten Biegemodule, kann wie in den vorherigen Kapiteln nur ein geringer Zusammenhang zwischen Prozess-Parametern und den ermittelten Biegemodulen festgestellt werden.

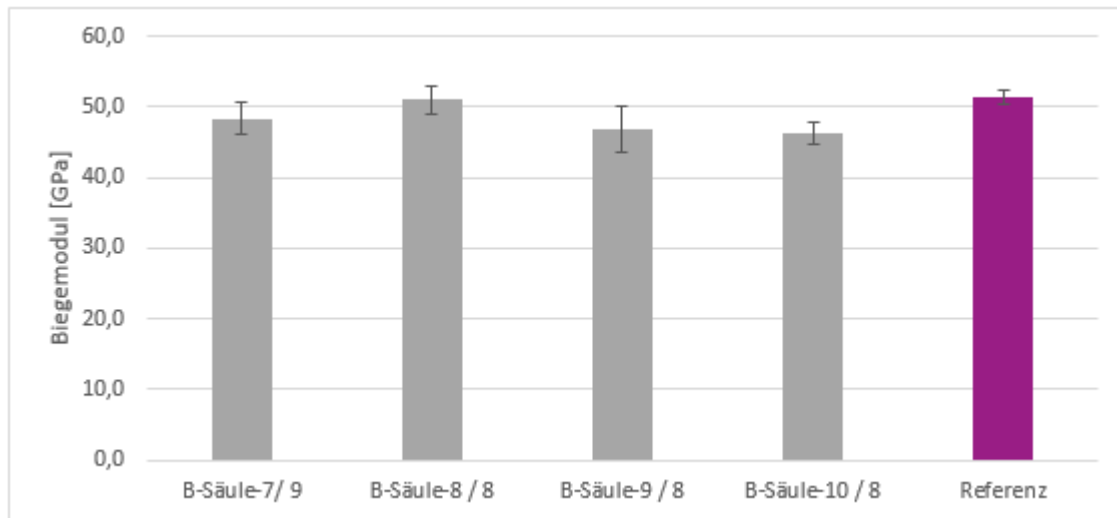


DIAGRAMM 36: BIEGEMODULE DER PROBEN B-SÄULE-7 BIS 10 UND REFERENZ

Zwar zeigt die Laborprobe mit 51,4 GPa die höchste Steifigkeit, allerdings liegen die Module der im industriellen Maßstab gefertigten Prozess in einem Bereich zwischen 46,1 GPa und 51,0 GPa. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit liegen die Steifigkeiten somit alle auf einem Niveau.

Betrachtet man hingegen die in Diagramm 37 gezeigten Festigkeiten, ist ein signifikanter Einfluss sowohl innerhalb der im automatisierten Prozess hergestellten Bauteile als auch im Vergleich zur Laborprobe deutlich erkennbar.

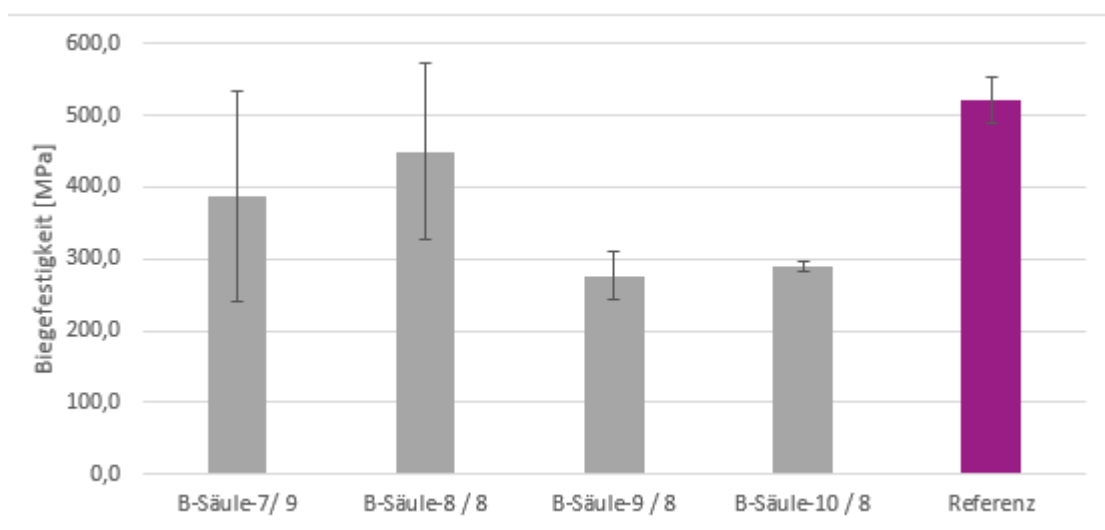


DIAGRAMM 37: BIEGEFESTIGKEITEN DER PROBEN B-SÄULE-7 BIS 10 UND REFERENZ



Innerhalb der Reihe zeigt Probe B-Säule-8 mit 450 MPa die höchste Biegefestigkeit. Wird der Druck wie bei Probe B-Säule-9 auf 70 bar verringert, nimmt die Festigkeit im Vergleich zu Probe B-Säule-8 um 39% ab. Es wird angenommen, dass eine Reduzierung des Pressdruckes ähnlich wie bei den Versuchen in Kapitel 5.2.1.3 zu einem unzureichenden Matrixfluss und folglich zu einer schlechten Durchmischung der Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen führt. Wird der Druck wie bei B-Säule-10 auf 200 bar erhöht, kann ebenfalls ein Abfall der Biegefestigkeit um 36% festgestellt werden. Hier führt der hohe Druck zwar zu einer guten Durchmischung der Grenzflächen, allerdings gleichzeitig auch dazu, dass das Fasermaterial zu hoch beansprucht und geschädigt wird.

Die Proben B-Säule-8 und B-Säule-7 wurden bei identischen Bedingungen hergestellt. Dennoch fällt die Festigkeit von B-Säule-7 um 14% ab. Eine Erklärung ist wie bei der optischen Untersuchung bereits festgestellt, eine Stauchung und Schädigung des Bauteils durch eine Überschreitung der maximalen Werkzeugdimensionen aufgrund einer zu hohen Lagenanzahl.

Im Vergleich zur Laborprobe zeigt Probe B-Säule-8 eine um 14% geringere Festigkeit. Unter Berücksichtigung, dass die Laborprobe unter idealen und sehr langsamen Bedingungen hergestellt wurde, kann dieses Ergebnis als gut bewertet werden. Allerdings zeigt die hohe Standardabweichung bei Probe B-Säule-8 eine schlechte Reproduzierbarkeit an, welche durch eine ähnlich wie bei Probe B-Säule-6 beschriebene Vorverformung der Seitenstücke bei der Entnahme aus dem Werkzeug erklärt werden kann. Die hohen Standardabweichungen sind folglich nicht auf den Herstellungsprozess zurückzuführen, sondern auf die nachträgliche Verformung der Prüfkörper bei der Entnahme aus dem Werkzeug. Anhand der Proben B-Säule 9 und 10 kann festgestellt werden, dass gute Reproduzierbarkeiten mit diesem Prozess realisierbar sind.

Auch die Ergebnisse der interlaminaren Scherfestigkeit zeigen eine mit 1 MPa bis 2 MPa geringe Standardabweichung und somit eine gute Reproduzierbarkeit. Ähnlich wie beim Biegemodul, ist auch bei der ILSS kein signifikanter Einfluss der gewählten Prozess-Parameter erkennbar (Diagramm 38).

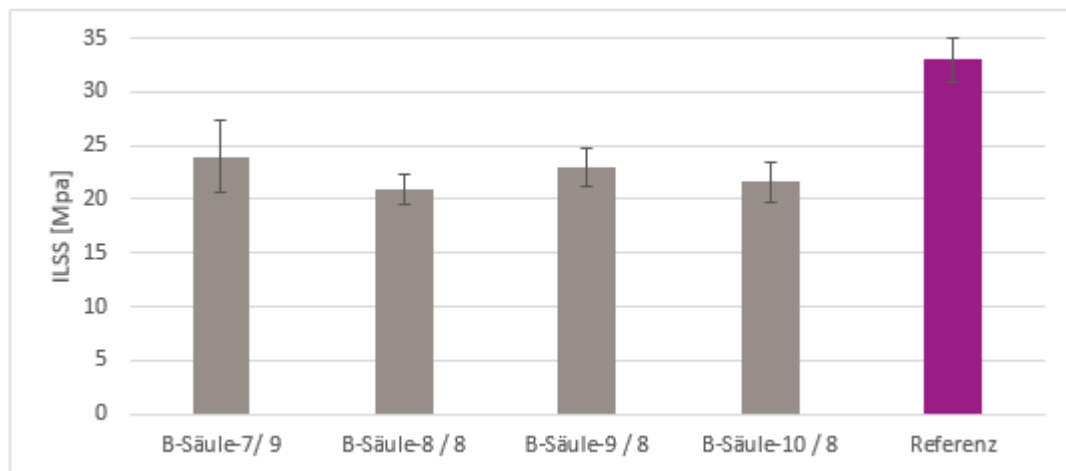


DIAGRAMM 38: INTERLAMINARE SCHERFESTIGKEITEN DER PROBEN B-SÄULE 7 BIS 10 UND REFERENZ

Alle Proben, die im automatisierten Prozess hergestellt wurden, zeigen einen ILSS Wert von ca. 21-24 MPa. Im Vergleich zur Laborprobe ist ein Abfall der ILSS von 27% (B-Säule-7) bis 36% (B-Säule-8) erkennbar. Die durch den ILSS Wert angezeigte Haftung zwischen den einzelnen Prepreg-Lagen ist dementsprechend schlecht. Da dieser Prozess eine industrielle Adaptierung des in Kapitel 5.2.1.1 dargestellten Laborprozesses ist, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass das Material trotz idealen Temperaturbereichs kurz vor der Schließung des Werkzeugs und hoher Werkzeugtemperaturen zu schnell abkühlt und in einen gelartigen und nicht mehr fließfähigen Zustand übergeht.

*Fazit: Die Zykluszeit des dargestellten Prozesses beträgt insgesamt 335 Sekunden. Die relevante Zykluszeit kann beträgt 75 Sekunden und ist vergleichbar mit der Herstellung von thermoplastischen Composites. Gegenüber duroplastischen Composites ist der Prozess schneller und effizienter, da kein zeitaufwendiger Härtungsschritt notwendig ist. Die Zykluszeit bei einer industriellen Fertigung von duroplastischen Systemen beträgt mindestens 180 Sekunden.*

*Sowohl die optischen als auch die mechanischen Analysen zeigen gute Ergebnisse. Der E-Modul liegt auf dem gleichen Niveau wie die Laborreferenz. Auch die Biegefestigkeit liegt auf einem ähnlichen Niveau.*

*Im Vergleich zur Laborprobe ist ein Abfall der ILSS erkennbar. Wie in den Versuchen im Labormaßstab, wird als Grund ein nicht ausreichender Matrixfluss zwischen den Grenzflächen angenommen. Eine Isolationsschicht, welche die Wärme im System hält, kann ähnlich wie bei den Laborversuchen die Eigenschaften verbessern.*

*In Kapitel 4.5.1 und 4.5.2.1 konnte gezeigt werden, dass hohe Abkühlraten zu einer nicht vollständigen Wiedervernetzung durch die Diels-Alder-Paare führen. Anhand der hier gezeigten Ergebnisse, reichen die mechanischen Eigenschaften im Bauteil auch bei schnellere Abkühlung aus, um industrielle Anforderungen zu erfüllen. Dennoch zeigt sich ein Optimierungspotential für weiterführende Arbeiten. Durch schnellere Diels-Alder-Paare, die höhere Wirkungsgrade bei schneller Abkühlung ermöglichen, besteht die Möglichkeit noch bessere Eigenschaften zu erzielen und den Prozess noch effizienter zu machen.*

### **5.3 Bauteilherstellung mit einem Multi-Material-Ansatz**

In den vorherigen Kapiteln konnten bereits optimale Prozessbedingungen für die Herstellung der Polymermatrix, für vorimprägnierte Halbzeuge (Prepregs) und für faserverstärkte Bauteile ermittelt werden. Wie beschrieben werden endlosfaserverstärkte Bauteile in der gängigen Praxis der Industrie häufig mit anderen Materialien kombiniert, um sie in einem fertigen Produkt zu implementieren (166)· (167). Bauteile aus endlosfaserverstärkten Kunststoffen werden dabei häufig mit Metallen oder mit einem (partikelverstärktem) Kunststoff verbunden (168)· (169). Bei der Kombination von Composites mit einer Spritzgussmasse ist die Haftung zwischen der Kunststoffmatrix des faserverstärkten Substrats zu der Spritzgussmasse von entscheidender Bedeutung. Um eine gute Haftung zu erzielen, müssen die beiden Materialien chemisch affin sein und wenn möglich im schmelzeförmigen Zustand miteinander vermischt werden. Daher werden in der Praxis hauptsächlich thermoplastische Composites verwendet, da der Spritzguss-Composites-Verbund bessere Eigenschaften aufgrund der besseren Haftung zeigt, wenngleich duroplastische Composites bessere Eigenschaften aufweisen.

In den Kapiteln 4.3 und 4.3 konnten für die in dieser Arbeit neuentwickelte Matrix ein mit duroplastischen Systemen vergleichbares Eigenschaftsbild ermittelt werden. Im Gegensatz zu Duroplasten kann die neuentwickelte Matrix durch die Reversibilität der Diels-Alder Reaktion in eine thermoplastische Schmelze überführt werden und bietet dementsprechend die Möglichkeit ein Composite-Bauteil mit duroplastischen Eigenschaften mit einer thermoplastischen Spritzgussmasse so zu kombinieren, dass während des Anspritzprozesses eine Durchmischung der beiden Polymere erfolgen kann. Folglich wird davon ausgegangen, dass ein Verbund mit einer deutlich verbesserten Haftung zwischen Substrat und Spritzgussmasse gegenüber duroplastischen Systemen erzeugt werden kann.

Um diese Hypothese zu bestätigen, werden im Folgenden Lamine im Spritzgussprozess mit einer unverstärkten PMMA Spritzgussmasse (Plexiglas 8N der Evonik Industries AG) angespritzt und auf ihre Haftung zueinander untersucht.

### 5.3.1 Charakterisierung der angespritzten Bauteile

Um die maximale Haftung in einem Abziehversuch zu ermitteln, wurde zu nächst eine Platte aus der Spritzgussformmasse selbst hergestellt und anschließend mit der Spritzgussformmasse im Werkzeug als „Radius“ (s. Abbildung 62) angespritzt. Die Versuche wurden gemeinsam mit der Neue Materialien Bayreuth GmbH der Universität Bayreuth durchgeführt.

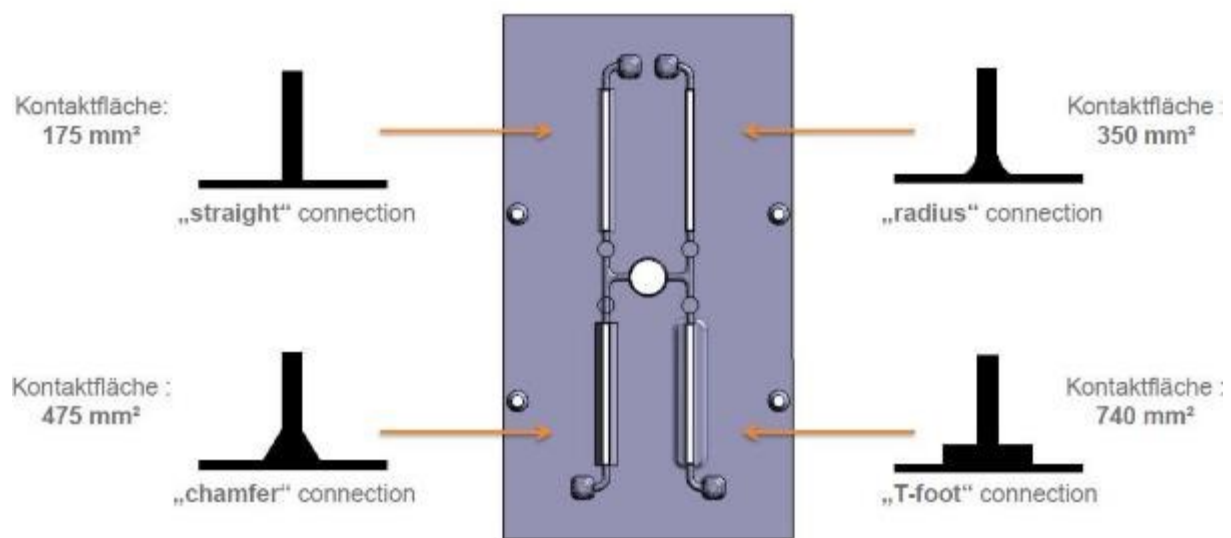


ABBILDUNG 62: DARSTELLUNG DES WERKZEUGES MIT DEN MÖGLICHEN ANSPRITZ-GEOMETRIEN (170)

Da das Substrat und die angespritzte Rippe aus dem identischen Material hergestellt werden, ist die chemische Affinität maximal. Auf Verstärkungsfasern wurde verzichtet, um keine Störstellen durch die wellige Topographie der Fasern mit unterschiedlichem Matrixanteil an der Oberfläche zu erhalten. Die gewählten Parameter sind in Tabelle 55 gezeigt.

TABELLE 55: ÜBERSICHT DER GEWÄHLTEN PARAMETER UND MATERIALIEN FÜR DIE REFERENZPROBE

Bezeichnung	Geometrie	Substrat	Rippe	Verstärkung	T <sub>Substrat</sub>	T <sub>Werkzeug</sub>	T <sub>Masse</sub>
					[ °C]	[ °C]	[ °C]
Referenz	Radius	Plexiglas 8N	Plexiglas 8N	keine	210	90	260

Die in Tabelle 56 dargestellten Ergebnisse aus dem Abzugversuch werden als Vergleichsreferenz zur Beurteilung der angespritzten Lamine herangezogen.

TABELLE 56: ERGEBNISSE AUS DEM ABZUGVERSUCH DER REFERENZPROBE

Bezeichnung	$A_o$	$F_{\max}$	$s F_{\max}$	$\sigma_m$	$s \sigma_m$	$\epsilon_m$	$s \epsilon_m$
	[mm <sup>2</sup> ]	[N]	[N]	[MPa]	[MPa]	[mm]	[mm]
Referenz	375	2465	440	6,6	1,2	1,1	0,8

Die eingesetzten Materialien zur Herstellung der angespritzten Faserverbunde sind in Tabelle 57 dargestellt, die jeweiligen Prozess-Parametern in Tabelle 58.

TABELLE 57: ÜBERSICHT DER EINGESETZTEN MATERIALIEN ZUR HERSTELLUNG DER MITTEL SPRITZGUSS  
ANGESPRITZTEN VERBUNDE

Bezeichnung	Prepreg	Fasertyp	Matrix	Faser- Matrix- Anteil	Rippe
B-1.X	PP-C-61C	ECC Kramer Style 452 Aero	AP 14.04. ST 61 C	70/30	Plexiglas 8N
B-2.X	PP-C-62C	ECC Kramer Style 452 Aero	AP 14.04. ST 62 C	50/50	Plexiglas 8N
B-3.X	PP-C-62C	ECC Kramer Style 452 Aero	AP 14.04. ST 62 C	50/50	Plexiglas 8N

Es wurde jeweils die Temperatur des Substrats ( $T_{\text{Substrat}}$ ) zwischen 160 °C und 210 °C, als auch die Temperatur des Werkzeugs ( $T_{\text{Werkzeug}}$ ) zwischen 60 °C und 90 °C variiert.  $T_{\text{Substrat}}$  entspricht dabei der Temperatur, die das Substrat nach dem Transfer vom IR-Ofen in das Werkzeug aufweist. Die Temperatur im IR-Ofen wurde dementsprechend höher gewählt, damit der Temperaturverlust beim Transfer ausgeglichen werden kann. Die Temperatur der Spritzgussmasse ( $T_{\text{Masse}}$ ) wurde konstant bei 260 °C gemäß der Empfehlung des technischen Datenblatts eingestellt.

TABELLE 58: ÜBERSICHT DER EINGESETZTEN PREPREGS UND DER GEWÄHLTEN PROZESS-PARAMETER FÜR DIE ANSPRITZVERSUCHE

Probe	Prepreg	Matrixanteil	Geometrie	T <sub>Substrat</sub>	T <sub>Werkzeug</sub>	T <sub>Masse</sub>
		[Gew.%]		[ °C]	[ °C]	[ °C]
B-1.1	PP-C-61C	30	straight	160	60	260
B-1.2				210		
B-1.3				160	90	
B-1.4				210		
B-2.1	PP-C-62C	45		160	60	
B-2.2				210		
B-2.3				160	90	
B-2.4				210		

Ähnlich wie in Kapitel 5.2.2 zeigen auch bei den Abzugsversuchen die Substrate mit einem höheren Matrixanteil die besseren Eigenschaften. Die Substrate mit dem höheren Matrixanteil zeigen zwischen 47% (B-2.1 zu B-1.1) bis 70% (B-2.4 zu B-1.4) höhere Abzugsspannungen (Diagramm 39). Den besten Abzugswert zeigt Probe B-2.4 mit der höchsten Substrat- und Werkzeugtemperatur.

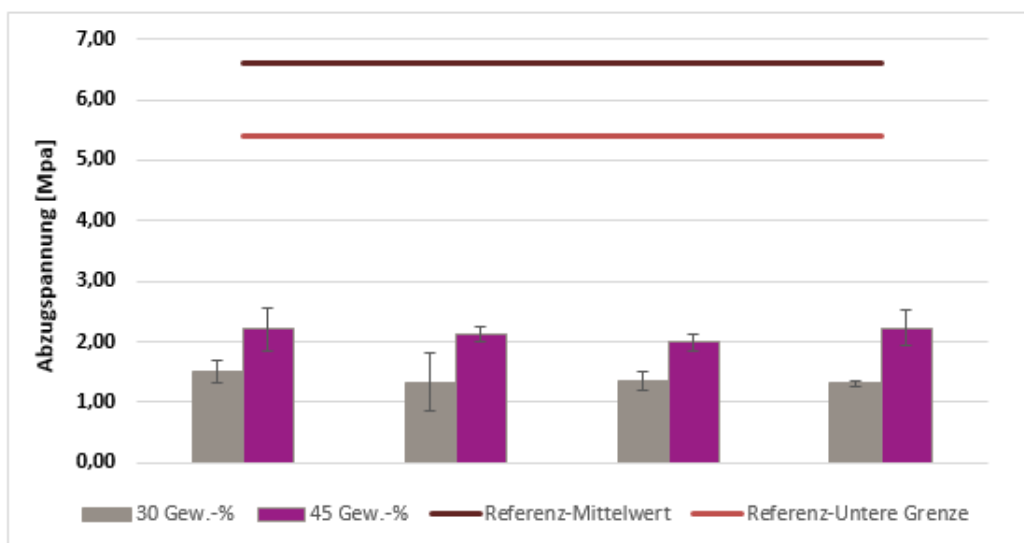


DIAGRAMM 39: VERGLEICH DER ERGEBNISSE AUS DEN ANSPRITZVERSUCHEN AUS DEN PREPREGS MIT UNTERSCHIEDLICHEM MATRIXANTEIL

Im Vergleich zu der Referenzprobe liegen die ermittelten Werte allerdings nur zwischen 20% (B-1.2) und 35% (B-2.4). Als Ursache dafür ist die Verstärkungsfasern zu nennen, welche eine optimale Anbindung erschwert. Wie gezeigt hat der Matrixanteil einen entscheidenden Einfluss auf die Abzugskräfte. Durch die Fasern wird der Matrixanteil an der Oberfläche verringert und zusätzlich ist die Verteilung der Matrix sehr ungleichmäßig, da durch die Kreuzungsstellen der Fasern eine Berg bzw. Tal mit weniger bzw. mehr Matrix gebildet wird.

Die Hauptursache liegt in den unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Substrat und Spritzgussformmasse. Bei der Referenz, bei der Substrat und Spritzgussformmasse aus nicht verstärktem Plexiglas 8N hergestellt wurden, ist der Wärmeausdehnungskoeffizient identisch ( $80 \cdot 10^{-6}/K$ ) (171). Bei der Abkühlung des Materials bilden sich nur geringe Eigenspannungen im Material aufgrund unterschiedlicher Schrumpfverhalten zwischen Substrat und Rippe. Kohlenstofffasern verfügen über einen negativen, im Vergleich zum Plexiglas 8N gegenläufigen Wärmeausdehnungskoeffizienten ( $-0,8 \cdot 10^{-6}/K$ ) (172). Bei der Abkühlung schrumpft die Spritzgussformmasse, die Kohlenstofffaser dehnt sich aus. Als Folge bilden sich Eigenspannungen, das glasartige Plexiglas 8N versprödet und bricht schneller von der Faseroberfläche ab.

Wie in den REM-Aufnahmen zu erkennen ist, findet der Bruch der Matrix nicht zwischen der Grenzfläche Substrat und Rippe statt, sondern an der Grenzfläche zwischen Matrix und Faser. Die Faser bleibt zwar weiterhin von der Matrix umhüllt, was für eine gute Faser-Matrix-Haftung spricht, allerdings wird die Matrix durch einen spröden Bruch an der Faseroberfläche herausgebrochen. Dies zeigt sich durch das schuppenartige Bruchbild, welches ein Indikator für einen spröden Matrixbruch ist.



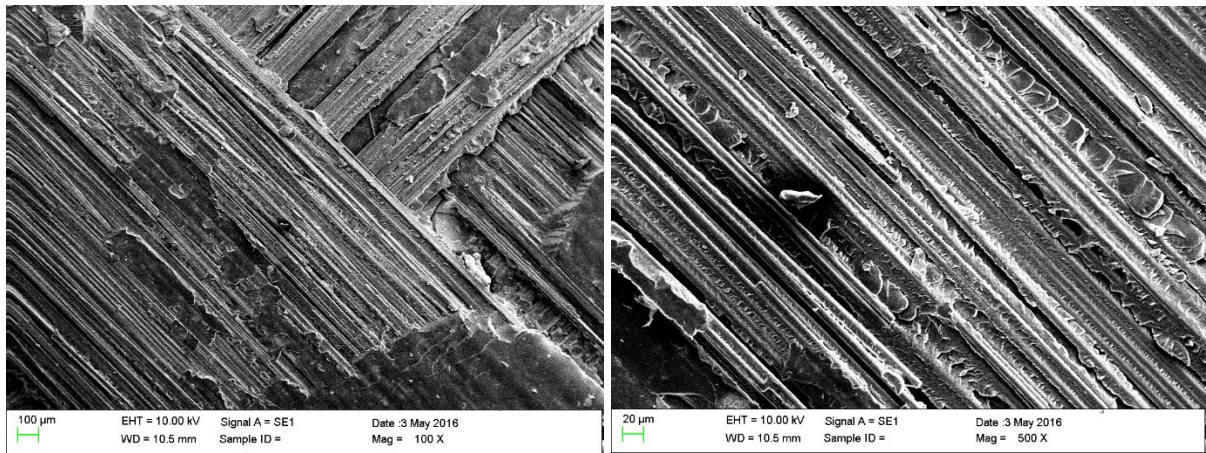


ABBILDUNG 63: REM-AUFNAHMEN DER BRUCHFLÄCHEN ZWISCHEN SUBSTRAT UND RIPPE BEI 100X (LINKS) UND 500X (RECHTS) VERGRÖßERUNG (172)

In der Industrie werden daher Partikelverstärkte Spritzgussformmassen verwendet, um ein ähnliches Schrumpfverhalten von Substrat- und Rippenmaterial zu erhalten. Für weiterführende Untersuchungen außerhalb dieser Arbeit empfiehlt es sich solche Spritzgussformmassen zu verwenden.

Weiteres Optimierungspotential zeigt sich in der Auswahl der Prozess-Parameter. Da die Substrate mit geringem Matrixanteil, unabhängig von den Parametern schlechtere Werte zeigen, wurde mit den Substraten mit 45% Matrixanteil weitere Untersuchungen durchgeführt (Tabelle 59).

TABELLE 59: ÜBERSICHT DER GEWÄHLTEN PARAMETER ZUR ERMITTLUNG DER EINFLÜSSE AUF DIE ABZUGSKRÄFTE FÜR DIE SUBSTRATE MIT 45% MATRIXANTEIL

Probe	Prepreg	Matrixanteil	Geometrie	T <sub>Substrat</sub>	T <sub>Werkzeug</sub>	T <sub>Masse</sub>
		[Gew.%]		[ °C]	[ °C]	[ °C]
B-3.1	PP-C-62C	45	T-foot	90	90	260
B-3.2				120	120	260
B-3.3				90	90	280
B-3.4				160	60	260
B-3.5				210	60	260
B-3.6				160	90	260
B-3.7				210	90	260
B-3.8				210	90	240
B-3.9				210	90	280

Es ist ein Zusammenhang zwischen den ermittelten Abzugswerten und den gewählten Temperaturen zu erkennen (Diagramm 40). Der beste Verbund konnte bei einer Substrattemperatur von 160 °C, einer Werkzeugtemperatur von 90 °C und einer Temperatur der Spritzgussformmasse von 260 °C ermittelt werden. Grundsätzlich gilt, dass geringere Temperaturen zu signifikant schlechteren Abzugskräften führen. Wird beispielsweise die Substrattemperatur um 70 °C auf 90 °C gesenkt, findet keine Homogenisierung der Grenzflächen mehr statt. Die Abzugskraft sinkt um 93% (B-3.6 zu B-3.1), da das Substrat bereits vollständig vernetzt vorliegt und bestätigt in diesem Kontext die getroffene Annahme, dass thermoplastische Substrate besser mit Spritzgussformmassen kombiniert werden können, als bereits vernetzte Systeme.

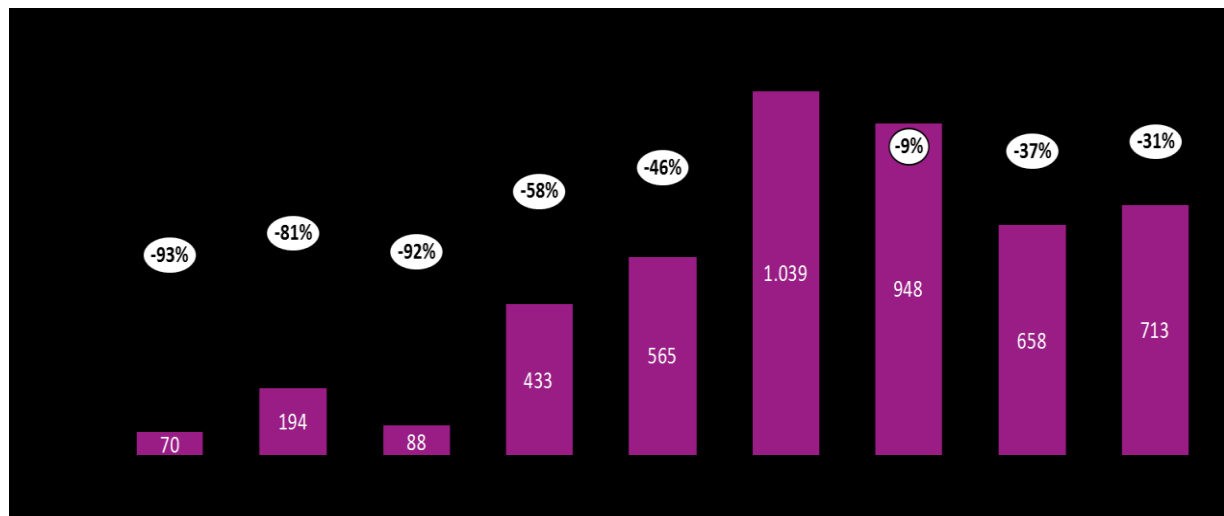


DIAGRAMM 40: ERGEBNISSE AUS DEN ABZUGSVERSUCHEN ZU ERMITTLUNG DER OPTIMALEN  
HERSTELLUNGSBEDINGUNGEN

Ein ähnlicher Effekt kann bei der Senkung der Werkzeugtemperatur ermittelt werden. Ein Absenken der Werkzeugtemperatur um 20 °C auf 70 °C führt zu einem um 58% schlechteren Abzugswert.

Grundsätzlich entsprechen diese Effekte den Erwartungen, da im Vorfeld bereits festgestellt wurde, dass höhere Matrixtemperaturen zu einem besseren Matrixfluss und somit zu einer besseren Homogenisierung der Grenzflächen führen, unerheblich davon, ob es sich um eine Grenzfläche zwischen Prepreg-Schichten oder zwischen einem faserverstärkten Substrat und einer Spritzgussformmasse handelt.

Bei einer weiteren Temperaturerhöhung sinkt der Abzugswert wieder ab. Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 210 °C führt zu einem Abfall des Abzugswertes um 9% (B-3.7). Wird zusätzlich die Temperatur der Spritzgussformmasse um 20 °C gesteigert, fällt der Wert um 31% ab (B-3.9). Als Ursache ist die im Vorfeld bereits festgestellte Materialschädigung durch die einsetzende Nebenreaktion des MXBI bei höheren Temperaturen zu nennen (4.1).

*Fazit: Für den Mult-Material-Ansatz konnte für das thermisch reversible Polymere umfangreiche Parameter-Wirkungs-Beziehungen ermittelt werden. Der beste Verbund konnte bei einer Substrattemperatur von 160 °C, einer Werkzeugtemperatur von 90 °C und einer Temperatur der Spritzgussformmasse von 260 °C hergestellt werden. Im Vergleich zur*

*Referenz, bei der sowohl die angespritzte Rippe als auch das Substrat aus Plexiglas 8N bestanden, fallen die Haftungswerte ab. Grund dafür ist zum einen der geringe Matrixanteil auf den Fasern und die Topologie der Faser, welche eine Fehlerquelle darstellt.*

*Thermoplastischen Composites die mit thermoplastischen Rippen angespritzt werden, zeigen daher bessere Haftungswerte. In weiterführenden Arbeiten, kann mit einer auf dem thermisch reversiblen Polymer basierenden Spritzgussformmasse, weitere Versuche durchgeführt werden, um einen möglichst guten Verbund mit besseren Haftungswerten zu erzeugen.*

## **5.4 Fazit Prozessentwicklung**

Wie bei der Matrixentwicklung wurden für die Entwicklung eines Herstellungsprozesses Zielgrößen mit entsprechenden Anforderungen formuliert (s. Tabelle 60). Eine entscheidende Entwicklung in dieser Arbeit war die Entwicklung und Herstellung einer Polymerdispersion durch eine Emulsionspolymerisation. Um eine gute Imprägnierung zu ermöglichen, sollte das Material eine mit reaktiven System vergleichbare Viskosität aufweisen. Um die Prepregs effizient und schnell herstellen zu können, sollte die Reaktion aber vor der eigentlich Imprägnierung stattfinden und nicht wie bei reaktiven Systemen üblich erst bei der Bauteilherstellung. Da in den hergestellten Dispersionen auf ein Lösemittel verzichtet wird, sind die Sicherheitsanforderungen geringer, da keine explosionsfähigen Gase freigesetzt werden können und ermöglichen eine Herstellung auf fast allen gängigen Coater-Anlagen (vgl. Kapitel 5.1).

Durch die geringe Viskosität und die kleinen Polymerpartikel kann die Matrix einfach in die Faserzwischenräume eindringen. Die aufgenommen REM-Bilder (vgl. Kapitel 5.1) zeigen eine vollständige und gute Imprägnierung der Fasern.

Im Vergleich zur Imprägnierung mit thermoplastischen Kunststoffen wie Polyamiden konnte die Temperatur während der Imprägnierung deutlich gesenkt werden. Der Grund dafür ist, dass die Imprägnierung nicht über die Schmelze des Polymers stattfindet, sondern lediglich das Wasser verdampft werden muss.

TABELLE 60: ZIELGRÖßEN UND ANFORDERUNGEN AN DEN NEU ENTWICKELTEN HERSTELLUNGSPROZESS  
FÜR FASERVERSTÄRKTE THERMISCH REVERSIBLE KUNSTSTOFFE

Zielgröße	Soll	Ist	Zielerfüllung
Lösemittelfreie Prepreg-Herstellung	Ja	Ja	Ja
Imprägnierung	Vollständig, ohne Lunker	Vollständig, ohne Lunker	Ja
Viskosität bei der Imprägnierung [mPas]	< 1000	100 - 500	Übertroffen
Temperatur bei der Imprägnierung [°C]	< 200	160 - 180	Ja
Temperaturbereich der Konsolidierung [°C]	< 200	185 - 200	Ja, im DDF-Verfahren
Maximale Temperatur bei der Laminatherstellung [°C]	< 200	200 - 250	Nein
Automatisierungsgrad	Vollständig automatisierbar	Vollständig automatisierbar	Ja
Zykluszeit [s]	< 180	60	Ja, im automatisierten Prozess
Prozessschritte vom Prepreg bis zum fertigen Bauteil	1. Imprägnierung 2. Konsolidierung 3. Umformung 4. Multi-Material	1. Imprägnierung 2. Konsolidierung + Umformung 3. Multi-Material	Übertroffen
Kombination mit Spritzgussformmassen im Multi-Material-Ansatz	Möglich, Haftung vergleichbar mit Thermoplasten	Haftung möglich, Werte leicht unterhalb von Thermoplasten	Teilweise

Aufgrund der guten Prepreg Qualität und der geringe Viskosität in der Schmelze (vgl. Kapitel 4.6) konnte gezeigt werden, dass mit diesem Material keine für thermoplastische Composites gängige und aufwendige Vorkonsolidierung z.B. mittels Doppelbandpresse erfolgen muss. Bei den Versuchen auf der DDF-Anlage beim IKV Aachen (vgl. Kapitel 5.2.1.3 und 5.2.1.4) oder beim automatisierten Prozess in Zusammenarbeit mit der Fa. Plastic Omnium in Lyon (vgl. Kapitel 5.2.2), wurden Bauteile direkt aus losen Prepreg-Schichten mit sehr guten

Ergebnissen hergestellt. Durch diese Möglichkeit konnte ein ganzer Prozessschritt eingespart werden und die Effizienz des gesamten Prozesses deutlich gesteigert werden.

Besonders positiv hervorzuheben sind die realisierten Zykluszeiten. So konnten im industriellen Maßstab, Bauteile ausgehend vom Prepreg, in unter 60 Sekunden hergestellt werden. Im Vergleich zu den schnellsten in der Industrie eingesetzten Epoxy-Amin-Systemen konnte die Zykluszeit auf 33% herabgesetzt werden und zeigt ein riesiges ökonomisches Potential, da im gleichen Zeitintervall 3 mal so viele Bauteile erzeugt werden können. Die Zykluszeiten von Bauteilen aus Metall konnte nicht erreicht werden. Durch schnellere Vernetzersysteme kann hier in weiterführenden Arbeiten die Zykluszeit noch weiter gesenkt werden.

Auch die Kombination von faserverstärkten Substraten mit gängigen Spritzgussformmassen wie dem Plexiglas 8N konnten umgesetzt werden. Für alle Prozessschritte wurden Parameter-Wirkungs-Beziehungen erarbeitet und so optimale Prozess-Parameter für jeden einzelnen Prozessschritt ermittelt. Vor allem die Beziehung zwischen Temperatur, Zeit und Druck auf die mechanischen Eigenschaften wurde ausführlich charakterisiert.

Ein Vergleich der Zugeigenschaften zu anderen kommerziell erhältlichen Composites mit thermisch reversibler Matrix, wie dem bereits in Kapitel 4.6 dargestellten Systems der Fa. Millinda und zu einem gängigen thermoplastischen Faserverbunden aus PA 6.6, zeigt das große Potential dieses Materials auf (s. Tabelle 61).

TABELLE 61: VERGLEICH DER ZUGEIGENSCHAFTEN VON THERMISCH REVERSIBLEN CF VERSTÄRKTEN COMPOSITES DER FA. MILLINDA UND EINEM GÄNGIGEN PA 6.6 VERSTÄRKTEN COMPOSITE MIT DEM IN DIESER ARBEIT ENTWICKELTEN COMPOSITES

Polymer	Zugmodul	Zugfestigkeit	Zugdehnung
	[GPa]	[MPa]	[%]
Fa. Millinda - 6a CF verstärkt (154) (153)	$14 \pm 1,1$	$399 \pm 85$	$3,3 \pm 0,6$
Fa. Millinda - 6c CF verstärkt (154) (153)	$16 \pm 1,4$	$148 \pm 7$	$1,0 \pm 0,0$
PA 6.6 CF verstärkt (173)	51	725	2,1
Optimiertes thermisch reversibles Polymer CF verstärkt	$62 \pm 1,3$	$819 \pm 34$	$1,4 \pm 0,1$



## 6. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es die positiven Eigenschaften von Thermoplasten (schnelle und einfache thermische Verarbeitbarkeit) und Duroplasten (gute mechanische und thermische Eigenschaften) in einem einzigen Material zusammenzuführen und somit eine effizientere Herstellung und Anwendung von Faserverbundwerkstoffe zu ermöglichen. Dieses Ziel wurde durch die Entwicklung eines mittels Diels-Alder-Reaktion vernetzenden Polyacrylatsystems erreicht. Auf Basis von umfangreichen ab-initio Rechnungen für verschiedene Modellsysteme, wurden für diese Arbeit das Furfuryl-Methacrylat (FuMA) und das Meta-Xylylen-Bis-Maleinimid (MXBI) für die Diels-Alders-Vernetzungsreaktion ausgewählt.

Es konnte gezeigt werden, dass die wichtigsten thermischen Kenngrößen den im Vorfeld definierten Anforderungen entsprechen (s. Kapitel 4.6). Anhand der DSC-Analysen und der rheologischen Untersuchungen konnte neben der Ermittlung der für die Anwendung erforderlichen Glasübergangstemperatur auch die Reversibilität der Vernetzungsreaktion nachgewiesen werden. Die inverse Geltemperatur, ab der sich das Material wie eine thermoplastische Schmelze verhält, liegt je nach vorhandener Dien-Funktionalität des Polymethylmethacrylat-(PMMA)-Copolymers zwischen 130 °C und 185 °C (s. Kapitel 4.5.2.1).

Durch eine Additivierung mit Schlagzähmodifiern und eine gezielte Anpassung der Molekulargewichte und Diels-Alder-Funktionalitäten im Polymer konnten die mechanischen Eigenschaften auf das Niveau von kommerziell erhältlichen PMMA-Spritzgußformmassen werden (Kapitel 4.3ff.). Das mechanische Verhalten wurde so angepasst, dass die maximale Festigkeit des Materials im Bereich des Faserversagens vorliegt, um einen optimalen Synergieeffekt im Faserverbundwerkstoff zu erzeugen. So konnten mechanische Eigenschaften des faserverstärkten Materials erzeugt werden, die deutlich über denen von anderen kommerziellen Faserverbundwerkstoffe mit reversibel verknüpfter oder thermoplastischer Matrix liegen (s. Kapitel 4.6).

Der Wirkungsgrad der thermisch reversiblen Vernetzungsreaktion bei unterschiedlichen Bedingungen konnte über Dichtemessungen und über einen Vergleich zwischen theoretischer und gemessener inverser Gelpunkt-Temperatur bestimmt werden (s. Kapitel 4.5.1 / 4.5.2.1).

Als besonders vorteilhaft erwies sich, dass die mechanischen Eigenschaften bis zur Glasübergangstemperatur im Gegensatz zu Thermoplasten durch die reversible Vernetzung denen von irreversibel vernetzten Matrixsystemen entsprachen (s. Kapitel 4.4).

Nachdem die Matrixentwicklung mit guten Eigenschaften abgeschlossen werden konnte, wurde ein effizienter Prozess zur Herstellung von thermisch reversiblen faserverstärkten Kunststoffen entwickelt (s. Kapitel 5.2.2 / 5.4). Die Imprägnierung erfolgte auf einer in der Industrie üblichen Beschichtungs-Anlage über wässrige Polymer-Dispersionen. Aufgrund der geringen Viskosität der Dispersion konnte eine sehr gute Imprägnierqualität erzielt werden. Die hergestellten Prepregs sind bereits vernetzt und im Gegensatz zu z.B. Epoxy-Amin-Prepregs bei Raumtemperatur langfristig lagerstabil (s. Kapitel 5.1).

Aufgrund des geringeren Molekulargewichts zeigte der entwickelte Werkstoff bei der Verarbeitung eine deutlich geringere Viskosität in der Schmelze (s. Kapitel 4.2.1.2). Vor allem in Bezug auf die Herstellung von Faserverbundwerkstoffen aus Prepregs, führt die geringe Viskosität zu einer besseren Verbindung der Prepreg-Lagen und somit zu einer höheren Bauteilqualität mit besseren Eigenschaften (s. Kapitel 5.2.1.4 / 5.2.2).

Bei Versuchen auf der Doppel-Diaphragma-Anlage des IKV Aachen und bei der Herstellung bei einem Automobilzulieferanten (Plastic Omnium) konnten komplexere Bauteile ausgehend vom Prepreg in Zykluszeiten von kleiner 60 Sekunden hergestellt werden. Der Prozess verläuft schneller als bei duroplastischen Systemen und ist vergleichbar mit den Zykluszeiten bei der Herstellung von thermoplastischen Faserverbundwerkstoffen, wobei ein kompletter Prozessschritt eingespart werden kann (s. Kapitel 5.2.1.3 / 5.2.2). Auch die Kombination von faserverstärkten Substraten mit gängigen Spritzgußformmassen konnte umgesetzt werden.

Für alle Prozessschritte wurden Parameter-Wirkungs-Beziehungen erarbeitet und so optimierte Bedingungen für jeden einzelnen Verfahrensschritt ermittelt. Der Einfluss von Temperatur, Zeit und Druck auf die mechanischen Eigenschaften konnte ausführlich charakterisiert werden (s. Kapitel 5.3).

Durch die erfolgreiche Kombination der relevanten Eigenschaften von Thermoplasten und Duroplasten und der damit verbundenen Effizienzsteigerung des Herstellungsprozesses im Labor- und Industriemaßstab, wird mit der Evonik Industries AG eine Kommerzialisierung des neuartigen Faserverbundmaterials angestrebt.

## 7. Summary

The aim of this study was to combine the positive properties of thermoplastics (quick and easy thermal processing) and thermosets (good mechanical and thermal properties) in a single material to allow a more efficient production and use of fiber reinforced composites.

This goal was achieved through the development of a new cross-linking mechanism by Diels-Alder reaction of polyacrylate systems.

Based on extensive off-initiation calculations for various model systems, the furfurylic-methacrylate (FuMA) and the meta-xylylene-bis-maleimide (MXBI) were chosen for the Diels-Alder reaction for this work. It was shown that the main thermal parameters correspond to the pre-defined requirements (s. Chapter 4.6). Based on the DSC curves and rheological studies, a glass transition temperature of about 100 ° C could be determined. Furthermore the reversibility of the reaction could be demonstrated with these methods. The inverse gel temperature, at which the material behaves as a thermoplastic melt, can be set to temperatures between 130°C and 185°C by varying the functionality of the methacrylate-copolymer (s. Chapter 4.5.2.1).

By addition of impact-modifiers and the exact adjustment of the molecular weights and of the Diels-Alder functionalities in the polymer, the mechanical properties are raised to a level of commercially available PMMA injection molding compounds (4.3ff chapter.). The mechanical properties have been adjusted to produce optimal synergy effects of the material's strength at the point of fiber failure. In comparison to commercial available composites with reversibly linked or thermoplastic matrix, the developed composites shows significantly better mechanical properties (s. Chapter 4.6).

The efficiency of the thermally reversible cross-linking reaction under different conditions could be determined via density measurements and a comparison between theoretical and measured inverse gel point temperature (s. Chapter 4.5.1 / 4.5.2.1).

It could be demonstrated, that the mechanical properties of the developed polymer equally strong to those of irreversible crosslinked thermosets. In Comparison to thermoplastics, the loss of the elastic modulus is smaller (s. Chapter 4.4).

After the matrix development was completed with good properties, an efficient process for producing thermally reversible fiber reinforced plastics has been developed (Chapter 5.2.2 /

5.4). The impregnation were done on a standard industry coating system with aqueous polymer dispersions. Because of the low viscosity of the dispersion, a very good impregnation quality could be obtained. The produced prepregs are already cross-linkes and show (far) better results regarding storage stability compared to e.g. epoxy-amine prepregs (s. Chapter 5.1).

Because of the lower molecular weight, the developed material shows a significantly lower viscosity in the melt during the processing (s. Chapter 4.2.1.2). Especially with regard to the production of fiber reinforced composites from prepregs, the lower viscosity (see chapter. 5.2.1.4 / 5.2.2) leads to a better interlaminar adhesion and thus to a higher component quality with better properties.

Cycle times of less than 60 seconds could be achieved, in trials on a double-diaphragms system of the IKV Achen as well as at an automotive supplier's site (Plastic Omnium), for complex structures. The process is faster than the ones for thermoset systems and is comparable to the cycle times in the production of thermoplastic composites. Furthermore a complete process step can be omitted (s. Chapter 5.2.1.3 / 5.2.2). The combination of fiber-reinforced substrates with conventional injection moldings could be demonstrated as well.

It was possible to identify optimized process parameters for each process step. The influence of temperature, time and pressure on the mechanical properties are characterized in detail (s. Chapter 5.3).

Because of the successful combination of the relevant properties of thermoplastics and thermosets, and the associated increase in efficiency of the manufacturing process in the laboratory and industrial scale, such a material will be commercialized by Evonik Industries AG.

## 8. Experimenteller Teil

### 8.1 Methoden und Geräte

Klasse	Messmethode	Messinstrument	Messgröße
Mechanische Prüfverfahren	Zugversuch	Zwick und Roell „Zwick Z 25“	E-Modul, $\sigma_m$ , $\epsilon_m$
	Biegeversuch	Zwick und Roell „Zwick 10 KM Z010“	E-Modul, $\sigma_m$ , $\epsilon_m$
	Charpy Schlagzähigkeit	Zwick/Roell HIT25P	$\alpha_{cU}$ (Schlagzähigkeit)
	ILSS	Zwick und Roell „Zwick 10 KM Z010“	$\tau_m$ (ILSS-Wert)
	DMA	Zwick und Roell „Zwick Z 25“	$T_g$ , $\tan \delta$ , Gelpunkt, Speicher- und Verlustmodul
Thermische Analysen	DSC	Mettler Toledo Star System DSC1 Software :SW 10.00	$T_g$ , Exothermie und Endothermie
	Rheometer	Anton Paar MCR301	Viskosität, Gelpunkt, Speicher- und Verlustmodul
	Dilatometer	InnoMat GmbH	Volumen, Dichte Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK)
Spektroskopische Verfahren	IR	BRUKER RFS-100S	Strukturaufklärung
	Raman	LabRam Spektrometer Firma HORIBA	Strukturaufklärung
Sonstige Verfahren	Lichtmikroskopie	VHX-100 Digital Microscope von Keyence	Qualität Imprägnierung und Konsolidierung, Faser-Matrix-Haftung
	REM	FEI Phenom	Qualität Imprägnierung und Konsolidierung, Faser-Matrix-Haftung
	Ultraschall	HILL-SCAN3010HF von Dr. Hillinger	Qualität Konsolidierung
	GPC	SECcurity GPC System von Fa. PSS Polymer	$M_n$ , $M_w$ , PDI

### **Zugversuch Reinharz**

Die Zugversuche wurden an der Prüfmaschine „Zwick 10 KM Z010“ von Zwick und Roell durchgeführt. Die Längenänderung wurde mittels Kurzwegextensiometer bestimmt. Der Modul wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min in einem Dehnungsbereich von 0,05 % bis 0,025 % aufgenommen. Das Extensiometer wurde ab 0,025 % Dehnung entfernt und die Längenänderung bis zum Materialversagen über die Traverse ermittelt. Es wurde eine Prüfgeschwindigkeit bis zum Bruch von 5 mm/min eingestellt. Das Prüfverfahren ist ein nach DIN EN ISO 527-1 genormtes Verfahren. Die Prüfungen wurden durch das Service Labor der Evonik Industries AG RE-IM-HP-TQ-PT-MTA durchgeführt.

### **Biegeversuch**

Die Biegeversuche wurden an der Prüfmaschine „Zwick 10 KM Z010“ von Zwick und Roell durchgeführt. Die Längenänderung wurde mittels Traverse bestimmt. Der Modul wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min in einem Dehnungsbereich von 0,05 % bis 0,025 % aufgenommen. Die Prüfgeschwindigkeit blieb bis zum Materialversagen konstant. Das Prüfverfahren ist ein nach DIN EN ISO 178 genormtes Verfahren. Die Prüfungen wurden durch das Service Labor der Evonik Industries AG RE-IM-HP-TQ-PT-MTA durchgeführt.

### **Charpy Schlagzähigkeit**

Die Schlagzähigkeit wurde nach DIN EN ISO 179 durchgeführt. Da es sich um einen spröden Werkstoff handelt, wurde die Schlagzähigkeit an ungekerbten Proben der Dimension 80 mm x 10 mm x 4 mm gemessen. Die Messungen wurden an der Prüfmaschine vom Typ HIT25P der Firma Zwick/Roell durch das Service Labor der Evonik Industries AG RE-IM-HP-TQ-PT-MTA durchgeführt.

### **ILSS**

Die ILSS-Versuche wurden an der Prüfmaschine „Zwick 10 KM Z010“ von Zwick und Roell durchgeführt. Die Längenänderung wurde mittels Traverse bestimmt. Die Messung wurde beim

ersten schlagartigen Materialversagen beendet. Der Versagensmechanismus wurde anhand der aufgenommenen Spannungs-Dehnungs-Diagramme interpretiert. Die Prüfungen wurden durch das Service Labor der Evonik Industries AG RE-IM-HP-TQ-PT-MTA durchgeführt.

### **DMA**

Die DMA-Versuche wurden an der Prüfmaschine „Zwick und Roell „Zwick Z 25“ von Zwick und Roell als 3-Punkt-Biegung nach ISO 6721-5 durchgeführt. Die Versuche wurden bei variabler Temperatur in einem Bereich von -80 °C bis 200 °C durchgeführt. Die Heizrate betrug 2 K/min. Bei den Versuchen wurde eine Frequenz von 1 Hz und eine Vorkraft von 1 N eingestellt. Die Prüfungen wurden durch das Service Labor der Evonik Industries AG RE-IM-HP-TQ-PT-MTA durchgeführt

### **DSC**

Die DSC Messungen wurden am Star System DSC1 der Firma Mettler Toledo mit der Software SW 10.00 aufgenommen. Die Messungen fanden in einem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 200 °C statt. Es wurden jeweils 2 Heizzyklen und 2 Kühlzyklen mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min gefahren. Die isotherme DSC wurde für 60 Minuten bei einer Temperatur von 200 °C statt.

### **Rheometer**

Die Rheologie Analysen wurden am Rheometer MCR301 der Firma Anton Paar durchgeführt. Die Probe wurde zunächst im Rheometer auf eine Temperatur von 195 °C aufgewärmt. Die Messung wurde gestartet, wenn eine konstante Viskosität ermittelt werden konnte. Es wurde eine Kühlrate von 2 K/min gewählt. Die Frequenz betrug 1 Hz, die Deformation-Amplitude 0,5 % und die Vorkraft 1 N. Die Messung wurde bei 80 °C beendet.

### **Dilatometer**

Die Dichtemessungen mittels Dilatometer wurden durch die InnoMat GmbH durchgeführt. Die Proben wurden bei 23 °C in die Küvette gegeben und auf 25 °C temperiert, um den Startpunkt zu ermitteln. Nach 5 Minuten wurde die Probe mit einer Heizrate von 5 K/min auf 200 °C erwärmt und die Temperatur für 10 Minuten gehalten. Anschließend wurde die Probe von

200 °C mit einer Kühlrate von 5 K/min auf 25 °C abgekühlt. Nach weiteren 20 Minuten wurde der Endpunkt bestimmt.

### **GPC**

Die Messung fand am Gerät SECcurity GPC System von Fa. PSS Polymer statt. Es wurde als mobile Phase THF + 0,1 Trifluoressigsäure verwendet. Die Kalibration erfolgte gegen Polymethylmethacrylat. Das Injektionsvolumen betrug 100 µl und wurde mit einer Flußrate von 1 ml/min hinzugegeben. Es wurden 4 saure Säulen vom Typ SDV mit 4 unterschiedlichen Porengrößen ( $10^7$  Å,  $10^6$  Å,  $10^5$  Å,  $10^3$  Å) der Firma PSS verwendet. Die Detektion fand durch einen Brechungs-Index Detektor (RID 1) statt. Die Messungen wurden durch das Service Labor RE-IM-AC-AR-A der Evonik Industries durchgeführt.



## 8.2 Herstellung Polymermatrix und Dispersionen-V8.2

Bei der Herstellung der Prepregs mit thermisch reversibel vernetzender Matrix über eine Dispersionsimprägnierung werden wässrige Co-PMMA-Dispersionen synthetisiert (siehe Herstellung eines Emulsionspolymers). Der entscheidende Vorteil bei der Verwendung von Polymerdispersionen für die Imprägnierung liegt in der Teilchengröße der Polymerpartikel, die es erlaubt, dass sich die Partikel zwischen die einzelnen Fasern eines Rovings (uni-direktionale Gelege oder auch multidirektionale Gewebe) lagern können und so eine einfachere Imprägnierung der Fasern beim Aufheizen der vom Wasser befreiten Beschichtung ermöglichen.

Die Teilchengrößen können je nach Bedarf über die Emulgator-Menge eingestellt werden. Auch die Zugabe und Homogenisierung eines Vernetzers oder einer zweiten oder dritten Komponente (Schlagzähmodifizier, Zweitpolymer (z.B. PU-Dispersionen) als Schmelzviskositäts-Modifizier, Verdickungsmittel, etc.) als eigene Dispersion wird dadurch vereinfacht.

Die Teilchengrößen ( $d_{50}$ ) lagen bei den von uns durchgeführten Synthesen zwischen normalerweise  $0,15\text{ }\mu\text{m}$  und  $0,25\text{ }\mu\text{m}$ , in einer speziellen Testreihe wurden die Teilchengrößen bis auf  $0,80\text{ }\mu\text{m}$  mittleren Durchmessers variiert.

Im Folgenden wird die aktuelle Rezeptur und Versuchsvorschrift für die einstufige Emulsionspolymerisation vom 10.02.2016 (Charge AP14.04-ST 62C) wiedergegeben:

- Versuchs-Nr.: Beispielrezeptur aus AP14.04-ST 62C
- Ansatzgröße: 5000 g
- Feststoff: 40%-45%
- Apparatur: 5l Reaktor (POS.100)

EINSATZSTOFF		Menge (g)		
		Reaktor-Vorlage	Emulsion	
VE-Wasser	(1)	1451,25		
	(2)		1298,3	
Emulgator	Disponil SUS IC 875 (75%ig) (1)	3,015		
	" (2)		12,06	
Monomere	BuMA		562,5	
	MMA		1350	
	FuMA		225	
	MAS		112,5	
Regler	TGEH		11,32	
Reduktionsm.	NaFS	1,46		
Initiator	tBHP (1)	1,2		
Initiator	tBHP (2)		0,58	

## Durchführung

### Emulsion

Aus den Monomeren, Regler, Emulgator (2), Wasser (2) eine Emulsion herstellen

**5 Min rühren**

**5 Min ruhen !**

**15 Min rühren**

Kurz vor dem Start der Dosierung den Dosierinitiator (2) zugeben und durchrühren.

### Vorlage

Wasser (1) und den Emulgator (1) für die Reaktor-Vorlage einwiegen, in den, mit N<sub>2</sub> überlagerten Reaktor, überführen und auf 75 °C aufheizen.

Bei ca. 75 °C den Startinitiator (1) und Reduktionsmittel (in Wasser gelöst) zugeben.

### Dosierung

5 Min nach Zugabe des Initiators und Reduktionsmittel die Dosierung starten

<b>Dosierzeit:</b>	<b><u>15 Min</u></b>	<b>928,62 g / h</b>	<b>(= 232,16g)</b>
	<b><u>10 Min</u></b>	<b>1392,93g/ h</b>	<b>(= 232,16g)</b>
	<b><u>98 Min</u></b>	<b>1902,44g / h</b>	<b>(= 3107,32g)</b>

### Nachreaktion

ca 45-60 Min nachreagieren lassen, dann abkühlen.

Durch einen Filter ablassen.

Variiert wurden:

- Haftvermittelnde Monomere: GMA, MAS, BNMA, Styrol, HEMA (1-5Gew.%)
- MMA/n-BMA - Verhältnisse gemäß Vorgabe Tg
- Regler-Menge gemäß Vorgabe Molmasse
- FuMA-Menge gemäß Vorgabe Funktionalität

Rezepturen zur Umsetzung der wässrigen Polymere:

Wässrige Dispersion	
Compimide MXBI	90% des molaren Anteiles von FuMA im Polymer
Topanol O	800ppm bez. auf MXBI-Menge
Ethanol	12,5 Gew.% bez. auf MXBI
Wasser	100 Gew.% bez. auf MXBI
Entschäumer Dehydran 150	0,1 Gew.% bez auf Die Dispersionsmenge
Emulgator= Disponil SUS IC 875 (21,4%ig)	2,5 Gew.% bez. auf den Feststoff
Schlagzähmacher Plex 4161-D 41 %ig	5 bzw 10 Gew.% bez. auf den Feststoff

#### Vorschrift V-8.2.A:

- Dispersion einwiegen, Entschäumer Dehydran 150 zutropfen lassen,
- Den Emulgator, Topanol O und MXBI zugeben, dann 15 Min mit Dissolver TD-3000Upm und ca. 4 Std. Heidolph- Rührer bei 1000 Upm rühren.
- 30 Min vor Ende der Reaktion den SZM zugeben.

#### Vorschrift V-8.2.B:

Aus Compimide MXBI, Topanol O, Ethanol, Wasser, Entschäumer und Emulgator eine homogene Paste wie folgt herstellen:

- Topanol O in Ethanol lösen
- MXBI in Wasser, Entschäumer und Emulgator verrühren. Die Topanollösung zugeben.
- ca. 10 Min mit Ultraturrax-Dispergierer ca. 5000Upm rühren.
- Dann 5 Min mit 10000Upm dispergieren.

Die Dispersion wird in einem entsprechend großen (2-3-fach) Gefäß vorgelegt, dann wird die MXBI Paste zugeben, anschließend wird 10 Min mit Dissolver TD 3000 und ca.3 Std. mit Heidolph Rühren homogenisiert.

### 8.2.1 Zusammensetzung der hergestellten Proben aus Dispersionen

Matrix		Menge in Dispersion							
Charge	Proben	Monomer [%]	Emul- gator [%]	Regler [%]	Reduktions- mittel [%]	Initiator [%]	SZM [%]	weitere Additive [%]	
ST 17C	PDI-1 G-2	MMA    21,2	1,0	0,9	0,23	0,28	3,7	Ethanol	0,367
		BuMA    8,8						Topanol O	0,002
		FuMA    3,5						Dehydran 151	0,088
		MAS     1,8						Rohagit SL 606	0,831
		MXBI    2,9						Wasser	54,383
ST 16C	PDI-2 G-7	MMA    21,5	1,0	0,5	0,02	0,03	3,7	Ethanol	0,375
		BuMA    9,0						Topanol O	0,002
		FuMA    3,6						Dehydran 151	0,090
		MAS     1,8						Rohagit SL 606	0,677
		MXBI    3,0						Wasser	54,837
T1509C	SZM-1 SZM-2 SZM-3 SZM-4 SZM-5 PDI-3 G-13	MMA    21,5	1,0	0,3	0,02	0,03	3,6	Ethanol	0,374
		BuMA    9,0						Topanol O	0,002
		FuMA    3,6						Dehydran 151	0,090
		MAS     1,8						Rohagit SL 606	0,547
		MXBI    3,0						Wasser	55,100
ST44A	F-1.0 D-1	MMA    25,5	0,2	1,0	0,26	0,31	4,1	Ethanol	0,000
		BuMA    11,8						Topanol O	0,000
		FuMA    0,0						Dehydran 151	0,000
		MAS     2,0						Rohagit SL 606	1,146
		MXBI    0,0						Wasser	53,837

Matrix		Menge in Dispersion								
Charge	Proben	Monomer [%]	Emul- gator [%]	Regler [%]	Reduktions- mittel [%]	Initiator [%]	SZM [%]	weitere Additive [%]		
ST41C	F-1.5 D-2 G-1	MMA	23,3	0,6	0,9	0,24	0,29	3,9	Ethanol	0,185
		BuMA	10,2						Topanol O	0,001
		FuMA	1,9						Dehydran 151	0,044
		MAS	1,9						Rohagit SL 606	1,088
		MXBI	1,5						Wasser	54,057
ST42C	F-1.10 D-3 G-3	MMA	21,2	1,0	0,9	0,23	0,28	3,7	Ethanol	0,367
		BuMA	8,8						Topanol O	0,002
		FuMA	3,5						Dehydran 151	0,088
		MAS	1,8						Rohagit SL 606	1,031
		MXBI	2,9						Wasser	54,275
ST43C	F-1.15 D-4	MMA	19,3	1,3	0,8	0,22	0,27	3,5	Ethanol	0,522
		BuMA	7,6						Topanol O	0,003
		FuMA	5,0						Dehydran 151	0,125
		MAS	1,7						Rohagit SL 606	0,981
		MXBI	4,2						Wasser	54,460
ST48A	F-2.0	MMA	26,1	0,2	0,4	0,03	0,03	4,1	Ethanol	0,000
		BuMA	12,1						Topanol O	0,000
		FuMA	0,0						Dehydran 151	0,000
		MAS	2,0						Rohagit SL 606	0,000
		MXBI	0,0						Wasser	55,083
ST45C	F-2.5 G-4	MMA	23,8	0,6	0,3	0,03	0,03	3,9	Ethanol	0,183
		BuMA	10,5						Topanol O	0,001
		FuMA	1,9						Dehydran 151	0,044
		MAS	1,9						Rohagit SL 606	0,502
		MXBI	1,5						Wasser	54,962
ST46C	F-2.10	MMA	21,5	1,0	0,3	0,02	0,03	3,6	Ethanol	0,373
		BuMA	9,0						Topanol O	0,002
		FuMA	3,6						Dehydran 151	0,090
		MAS	1,8						Rohagit SL 606	0,687
		MXBI	3,0						Wasser	55,022

Matrix		Menge in Dispersion								
Charge	Proben	Monomer [%]	Emul- gator [%]	Regler [%]	Reduktions- mittel [%]	Initiator [%]	SZM [%]	weitere Additive [%]		
ST47C	F-2.15	MMA	19,8	1,3	0,3	0,02	0,03	3,5	Ethanol	0,519
		BuMA	7,7						Topanol O	0,003
		FuMA	5,2						Dehydran 151	0,124
		MAS	1,7						Rohagit SL 606	0,453
		MXBI	4,1						Wasser	55,275
ST52A	F-3.0 DMA-1-0	MMA	26,2	0,2	0,2	0,03	0,03	4,1	Ethanol	0,000
		BuMA	12,1						Topanol O	0,000
		FuMA	0,0						Dehydran 151	0,000
		MAS	2,0						Rohagit SL 606	0,000
		MXBI	0,0						Wasser	55,169
ST49C	F-3.5 DMA-2-5	MMA	23,7	0,6	0,2	0,25	0,30	3,9	Ethanol	0,184
		BuMA	10,4						Topanol O	0,001
	F-2.5 G-4	FuMA	1,9						Dehydran 151	0,044
		MAS	1,9						Rohagit SL 606	0,233
		MXBI	1,5						Wasser	54,927
ST50C	F-3.10 DMA-3-10 G-11	MMA	21,5	1,0	0,2	0,23	0,28	3,7	Ethanol	0,376
		BuMA	8,9						Topanol O	0,002
		FuMA	3,6						Dehydran 151	0,090
		MAS	1,8						Rohagit SL 606	0,331
		MXBI	3,0						Wasser	55,047
ST51C	F-3.15 DMA-4-15	MMA	19,6	1,3	0,2	0,22	0,27	3,5	Ethanol	0,520
		BuMA	7,7						Topanol O	0,003
		FuMA	5,1						Dehydran 151	0,125
		MAS	1,7						Rohagit SL 606	0,559
		MXBI	4,2						Wasser	55,052
ST 22C	G-6	MMA	21,5	1,0	0,5	0,02	0,03	3,7	Ethanol	0,365
		BuMA	9,0						Topanol O	0,002
		FuMA	3,6						Dehydran 151	0,088
		MAS	1,8						Rohagit SL 606	0,657
		MXBI	2,9						Wasser	54,925

Matrix		Menge in Dispersion								
Charge	Proben	Monomer [%]		Emul- gator [%]	Regler [%]	Reduktions- mittel [%]	Initiator [%]	SZM [%]	weitere Additive [%]	
ST 59C	G-14	MMA	21,5	1,0	0,3	0,02	0,03	3,6	Ethanol	0,373
		BuMA	9,0						Topanol O	0,002
		FuMA	3,6						Dehydran 151	0,090
		MAS	1,8						Rohagit SL 606	0,692
		MXBI	3,0						Wasser	55,020
AP 14.04. ST 62 C	A-8 A-9 B-Säule-6 bis B-Säule-10 B-Säule-Referenz B-2.1 bis B-3.9	MMA	21,5	1,0	0,5	0,02	0,03	3,7	Ethanol	0,375
		BuMA	8,9						Topanol O	0,002
		FuMA	3,6						Dehydran 151	0,090
		MAS	1,8						Rohagit SL 606	0,584
		MXBI	3,0						Wasser	54,968
AP 14.04. ST 61 C	P-4.1 bis P-7.1 N-1 bis N-7 B-1.1 bis B-1.4	MMA	21,6	1,0	0,2	0,02	0,03	3,6	Ethanol	0,374
		BuMA	9,0						Topanol O	0,002
		FuMA	3,6						Dehydran 151	0,090
		MAS	1,8						Rohagit SL 606	0,437
	F-2.5 G-4	MXBI	3,0	Wasser	55,235					
T1543A	GF-1 bis GF-7 U-10	MMA	22,8	0,4	0,2	0,02	0,03	3,7	Ethanol	0,000
		BuMA	10,2						Topanol O	0,000
		Z1-2-Linker	1,1						Dehydran 151	0,000
		MAS	1,8						Rohagit SL 606	0,651
		MXBI	-						Wasser	59,184
PT 723-TI-01C (2)	P.1.3.2 P.2.1.1 P.3.1 A-1 bis A-5 B-Säule-1 bis B-Säule-5	MMA	37,2	2,8	0,3	0,04	0,05	6,4	Ethanol	0,593
		BuMA	15,2						Topanol O	0,004
		FuMA	6,2						Dehydran 151	0,142
		GMA	3,1						Rohagit SL 606	0,159
		MXBI	4,7						Wasser	23,137

## 8.2.2 Herstellung gefriergetrockneter Proben aus der Dispersion-V.8.2.2

### Probenvorbereitung

Vor Beginn der Trocknung wird die Probe Tiefgefroren. Dies kann in einem Rundkolben, der für das Gerät geeignet ist oder einem Speedmixerbecher (Kunststoffgefäß) mit großer Oberfläche erfolgen. Je größer die Oberfläche ist und je kleiner die Probenmenge, umso schneller erfolgt die Trocknung. Der Aufbau des Geräts ist in Abbildung 64 dargestellt.



ABBILDUNG 64: VERWENDETES GERÄT FÜR DIE GEFRIERTROCKNUNG DER DISPERSIONEN DER FIRMA CHRIST

### Trocknung

#### **Variante V-8.2.2.A:**

Die zuvor eingefrorene Probe wird auf das Probengestell im Innern der Gefrier Trocknungsanlage gestellt.

Start: Kunststoffhaube überstülpen. Schalter „MV Druck“ betätigen. Schließen des blauen Verbindungsstutzen an der Kunststoffhaube (Großes Ende nach oben)

Stop: Schalter „MV Druck“ betätigen. Öffnen des blauen Verbindungsstutzen an der Kunststoffhaube (Großes Ende nach unten). Kunststoffhaube abnehmen



**Variante V-8.2.2.B:**

Die eingefrorenen Proben im Rundkolben werden hier verwendet

Start: Kunststoffhaube überstülpen. Schalter „MV Druck“ betätigen. Schließen des blauen Verbindungsstutzen an der Kunststoffhaube (Großes Ende nach oben). Erreichen des Endvakuum abwarten. Anhängen der Rundkolben an die Saugstutzen durch Drehen des blauen Verbindungsstutzens um 180 °C damit Vakuum aufgebaut wird (Jeden Rundkolben nacheinander anbringen) Bevor der nächste Rundkolben angebracht wird immer wieder warten bis sich das Endvakuum eingestellt hat.

Stop: Drehen des blauen Verbindungsstutzens um 180 °C und anschließend Kolben entfernen (Jeden Rundkolben nacheinander entnehmen, Großes Ende nach unten). Ausschalten des Schalter „MV Druck“. Abnehmen der Kunststoffhaube.

Trocknungsende

Die Probe ist vollständig getrocknet wenn sich keine gefrorenen Teilchen oder Partikel in der Probe befinden. Die Trocknungsdauer ist von Wassergehalt, Oberfläche der Probe und des Endvakuum abhängig. Es kann zwischendurch die Probe homogenisiert werden um evtl. am Boden liegende Kristallstücke an die Oberfläche zu bessern Trocknung zu bringen.

Ein Beispiel für eine nach dieser Methode getrocknete Dispersion ist folgend dargestellt. Das entstandene Material ist ein trockenes und feines Pulver.

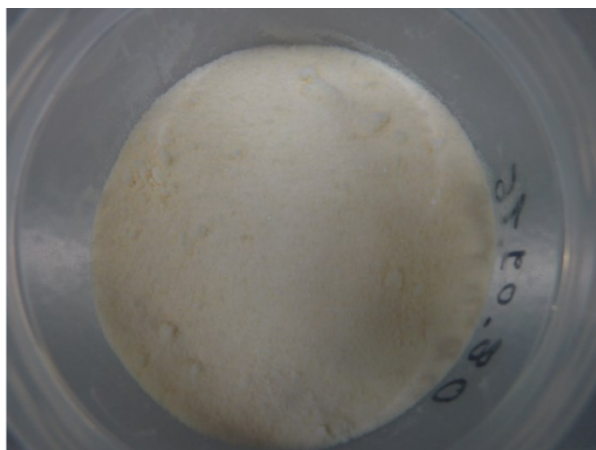


ABBILDUNG 65: BEISPIELS EINES MITTELS GEFRIERTROCKNUNG HERGESTELLTES PULVER AUS EINER WÄSSRIGEN POLYMERDISPERSION

### 8.2.3 Herstellung der Platten aus getrockneter Dispersion-V-8.2.3

Zur Herstellung der Platten aus dem getrockneten Pulver wird die Presse zunächst auf 185 °C aufgeheizt. Auf die Unterseite der erwärmten Presse werden eine Trennfolie (z.B. aus PTFE) und ein mit Trennmittel imprägnierter Pressrahmen mit der gewünschten Geometrie (10 cm x 10 cm x 0,4 cm) aufgelegt (s. Abbildung 66) und die Rahmeninnenfläche mit ca. 60 g Pulver befüllt.

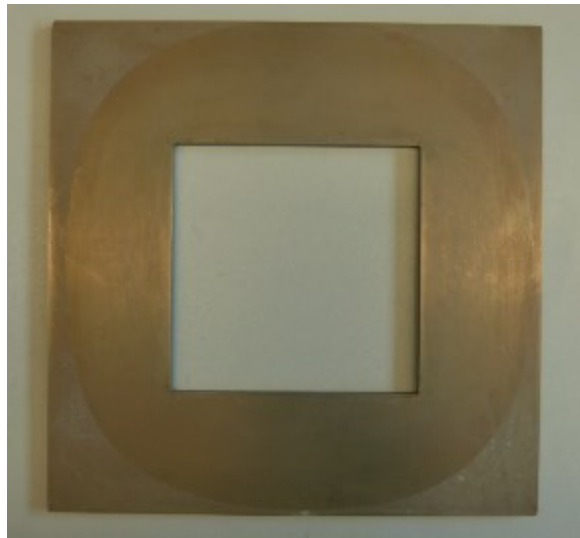


ABBILDUNG 66: TRENNFOLIE UND PRESSRAHMEN FÜR DIE HERSTELLUNG DER PLATTEN AUS DEM GETROCKNETEN PULVER

Im Anschluss wird eine weitere Trennfolie auf den Aufbau gelegt und die Presse auf Kontakt zu gefahren, ohne Druck aufzubauen. Das Pulver wird erwärmt und nach 5 Minuten wird ein Druck von 20 bar angelegt. Nach weiteren 15 Minuten wird die Heizung ausgeschaltet und die mittels Wasser betriebene Kühlung für 30 Minuten aktiviert bis das Material auf ca. 50 °C abgekühlt ist. Der Druck bleibt bei der Kühlung konstant bei 20 bar.

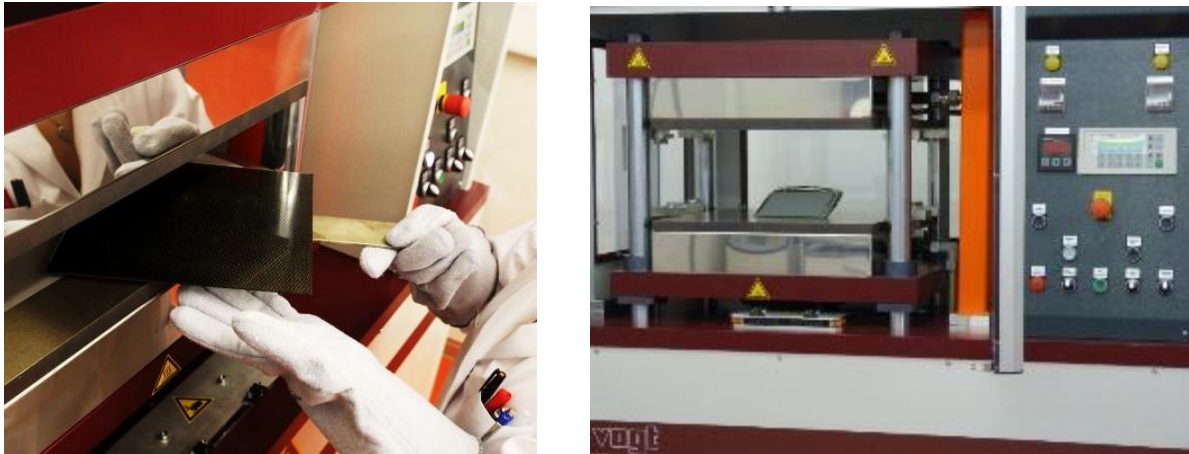


ABBILDUNG 67 LAMINATHERSTELLUNG DURCH DIE VERPRESSUNG VON PREPREG-SCHICHTEN.

Im Anschluss wird der Aufbau aus der Presse entnommen und die gefertigte Platte vorsichtig aus dem Rahmen entfernt. Ein Beispiel für eine nach diesem Verfahren hergestellte Platte ist hier folgend dargestellt.

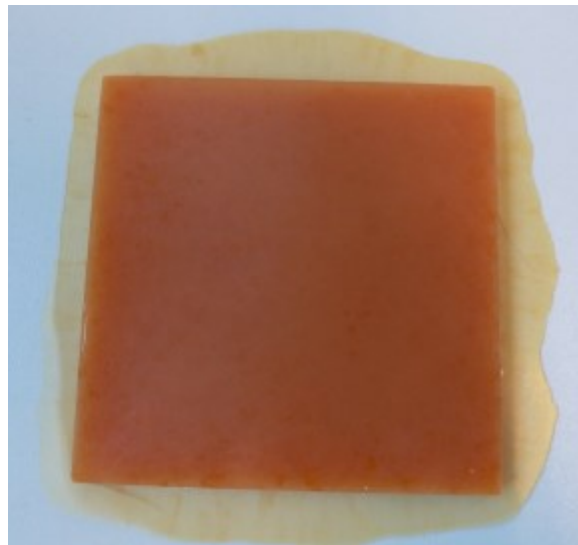


ABBILDUNG 68: BEISPIEL EINER AUS GETROCKNETEM PULVER IN DER LABORPRESSE HERGESTELLTEN PLATTE

### 8.2.4 Herstellung von Prüfkörpern-V8.2.4

Die Herstellung von faserverstärkten und nicht verstärkten Prüfkörpern wurde durch die Evonik Ressource Efficiency GmbH im Labor RE-CL-VN-TM-PH am Cutter G3 der Firma Zünd durchgeführt. Der Aufbau des Schneidetisches ist hier folgend dargestellt.

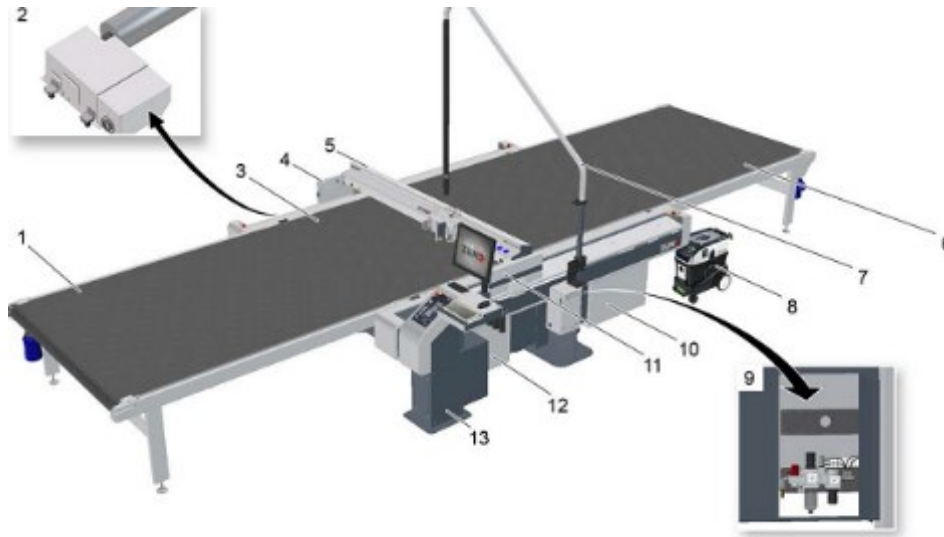


ABBILDUNG 69: SCHEMATISCHER AUFBAU DES CUTTER G3 DER FIRMA ZÜND ZUR HERSTELLUNG DER PRÜFKÖRPER (174)

- 1 Cutterverlängerung vorne (optional)
- 2 Vakuumerzeuger (optional Turbine oder Pumpe)
- 3 Arbeitsfläche
- 4 Sicherheitsvorrichtung links
- 5 Balken
- 6 Cutterverlängerung hinten (optional)
- 7 Galgen mit Umrichter (optional)
- 8 Staubsauger (optional)
- 9 Wartungseinheit
- 10 Powerbox
- 11 Sicherheitsvorrichtung rechts
- 12 Elektronikbox
- 13 Workstation

Zur Herstellung der Proben werden die ebenen Platten oder Lamine auf die Arbeitsfläche gelegt und über den Vakuumerzeuger ein Vakuum zur Fixierung angelegt (s. Abbildung 70).



ABBILDUNG 70: POSITIONIERUNG DER PLATTEN ODER LAMINATE AUF DER ARBEITSFLÄCHE DES CUTTERS

Anschließend wird der Fräskopf manuell über die Workstation in einer der Ecken der Platte gefahren, um den Nullpunkt der Fräsung festzulegen. In der Software werden nun die Geometrie der Platte, der Fräsweg (Geometrie der Prüfkörper) und der Vorschub eingegeben und die Fräsung gestartet. Die Fräsparameter für Reinharz-Platten und verstärkte Lamine waren dabei identisch. Beispiele für Prüfkörper aus Reinharz-Platten und Laminaten sind hier folgend dargestellt.

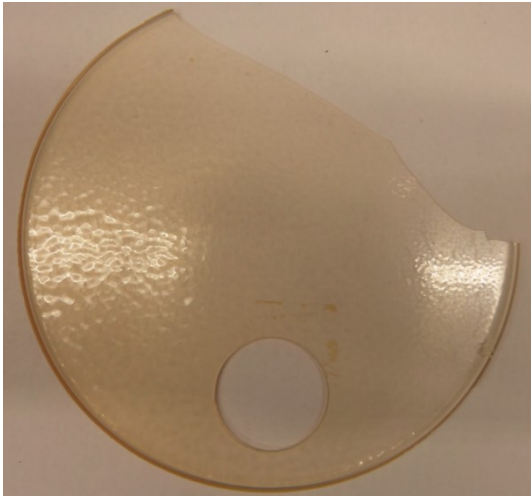


ABBILDUNG 71: BEISPIEL EINER GEFRÄSTEN PLATTEN ZUR HERSTELLUNG VON PRÜFKÖRPERN FÜR DIE RHEOLOGIE

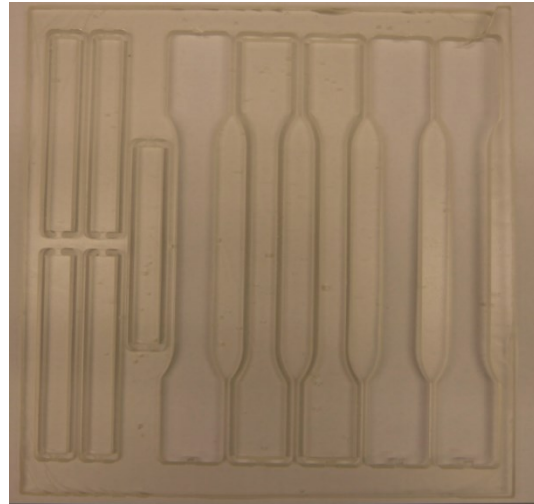


ABBILDUNG 72: BEISPIEL EINER GEFRÄSTEN PLATTE ZUR HERSTELLUNG VON BIEGE- UND ZUGPRÜFKÖRPER



ABBILDUNG 73: BEISPIEL VON GEFRÄSTEN FASERVERSTÄRKTEN BIEGEPRÜFKÖRPERN

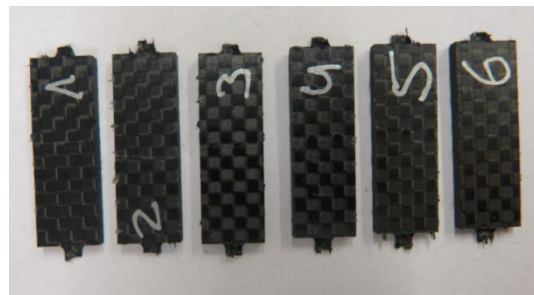


ABBILDUNG 74: BEISPIEL VON GEFRÄSTEN FASERVERSTÄRKTEN PRÜFKÖRPERN ZUR BESTIMMUNG DER ILSS

Die Geometrien der jeweiligen Prüfkörper wurden den entsprechenden Prüfnormen entnommen.

#### 8.2.4.1 Additivierung mit Schlagzähmodifizier

Zur Herstellung der Proben SZM-1 bis SZM-5 wurde zunächst eine Masterbatch-Dispersion nach Vorschrift V-8.2.A mit einem SZM-Anteil von 10 gew.% bezogen auf den Polymeranteil in der Dispersion hergestellt. Als SZM wurde eine 41 %ige SZM-Dispersion vom Typ Plex 4161D der Evonik Industries AG eingesetzt. Die Masterbatch-Dispersion mit 10 gew.% SZM wurde anschließend in fünf unterschiedliche 5 l Gefäße überführt und jedes Gefäß mit



zusätzlichem SZM vermischt, sodass am Ende fünf Proben mit steigendem SZM-Anteil (10 gew.% bis 20 gew.%) erhalten wurden (Tabelle 63). Vor der Hinzugabe des MXBI (jeweils stöchiometrisch zum Dien) wurden Proben für die GPC Analyse entnommen um die Molekulargewichte im unvernetzten Zustand zu ermitteln.

TABELLE 63: ANGESETZTE DISPERSIONEN MIT UNTERSCHIEDLICHEM SZM-ANTEIL AUS DER MASTERBATCH-DISPERSION

Bezeichnung	Charge	Anteil SZM [%]
SZM-1	T1509C	10
SZM-2	T1509C	12,5
SZM-3	T1509C	15
SZM-4	T1509C	17,5
SZM-5	T1509C	20

Die Dispersionen wurden im Anschluss gemäß Vorschrift V-8.2.2.B mittels Gefriertrocknung zu einem Pulver umgesetzt und nach Verfahren V-8.2.3 zu einer Platte in der Laborpresse verarbeitet. Die Zuschnitte der Prüfkörper erfolgte auf dem Schneidetisch (V-8.2.4). Die Prüfungen wurden durch das Service Labor der Evonik Industries AG RE-IM-HP-TQ-PT-MTA durchgeführt. Die Auswertung und Interpretation der Daten erfolgte durch den Autor dieser Arbeit.

#### 8.2.4.2 Einflüsse der Molekulargewichtsverteilung und des PDI

Für die Analysen der Polymere mit unterschiedlichen PDI wurden zunächst drei Masterbatch Dispersionen (PDI-1, PDI-2 und PDI-3) nach Verfahren V-8.2.A angesetzt. Um verschiedene Molekulargewichte zu erzeugen, wurde der Regler-Anteil in der Dispersion von 0,9 % (PDI-1) auf 0,5 % (PDI-2) bzw. 0,3 % (PDI-3) herabgesetzt. Die restlichen Monomer- bzw. Additiv-Anteile wurden identisch eingestellt. Im Anschluss wurden Mischungen aus den Masterbatches angefertigt, um eine Bimodale-Verteilung mit möglichst hohem PDI zu erhalten. Die Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 64 dargestellt. Vor der Hinzugabe des MXBI (jeweils stöchiometrisch zum Dien) wurden Proben für die GPC Analyse entnommen um die Molekulargewichte im unvernetzten Zustand zu ermitteln.

TABELLE 64: MISCHUNGSVERHÄLTNISSE DER ANGESETZTEN PROBEN AUS DEN DREI MASTERBATCH-DISPERSIONEN

Probe	Polymercharge			PDI	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	Kommentar
	ST 17C	ST 16C	T 1509C				
PDI-1	-	-	100%	2.5	29 600	74 000	Standardverteilung
PDI-2	-	100%	-	2.0	18 100	40 900	Standardverteilung
PDI-3	100%	-	-	2.0	10 800	21 100	Standardverteilung
PDI-1.3-A	20%	-	80%	2.8	22 250	62 600	Standardverteilung + Hochmolekulare Schulter
PDI-1.3-B	35%	-	65%	2.9	18 950	55 900	Standardverteilung + Hochmolekulare Schulter
PDI-1.3-C	50%	-	50%	2.7	16 350	45 600	Standardverteilung + Hochmolekulare Schulter
PDI-1.2-A	-	20%	80%	2.5	25 950	65 800	Standardverteilung + Hochmolekulare Schulter
PDI-1.2-B	-	35%	65%	2.5	24 450	61 500	Standardverteilung + Hochmolekulare Schulter
PDI-1.2-C	-	50%	50%	2.5	22 850	55 950	Standardverteilung + Hochmolekulare Schulter

Die Dispersionen wurden im Anschluss gemäß Vorschrift V-8.2.2.B mittels Gefriertrocknung zu einem Pulver umgesetzt und nach Verfahren V-8.2.3 zu einer Platte in der Laborpresse verarbeitet. Die Zuschnitte der Prüfkörper erfolgte auf dem Schneidetisch (V-8.2.4). Die Prüfungen wurden durch das Service Labor der Evonik Industries AG RE-IM-HP-TQ-PT-MTA durchgeführt. Die Auswertung und Interpretation der Daten erfolgte durch den Autor dieser Arbeit.

#### 8.2.4.3 Einfluss des Molekulargewichts, der Netzbogenmasse und der Funktionalität auf die mechanischen Eigenschaften

Für diese Versuchsreihe wurden insgesamt 12 Dispersionen nach Verfahren V-8.2.A hergestellt. Es wurden drei unterschiedliche Molekulargewichte durch die drei Regleranteile von 1,0 %, 0,4 % und 0,2 % eingestellt. Pro Molekulargewichtsbereich wurden 4 Dispersionen mit ansteigender Diels-Alder-Funktionalisierung (0 %, 5 %, 10 % und 15 % Dien-Anteil) hergestellt, um die Funktionalität zu erhöhen.



Vor der Hinzugabe des MXBI (jeweils stöchiometrisch zum Dien) wurden Proben für die GPC Analyse entnommen um die Molekulargewichte im unvernetzten Zustand zu ermitteln (Tabelle 65).

TABELLE 65: ÜBERSICHT DER HERGESTELLTEN DISPERSIONEN FÜR DIE BESTIMMUNG DER GELPUNKTE

Probe	Dispersion	Regleranteil	Molekulargewicht Mn	Dien-Gehalt im Polymer	Netzbogenmasse Mf	Funktionalität im Polymer fe
		[%]	[g/mol]	[mol- %]	[g/mol]	[-]
<b>F-1.0</b>	ST 44A	1,0	10.900	0	-	0,0
<b>F-1.5</b>	ST 41A	0,9	11.300	5	2393	4,7
<b>F-1.10</b>	ST 42A	0,9	11.300	10	1272	8,9
<b>F-1.15</b>	ST 43A	0,9	10.300	15	897	11,5
<b>F-2.0</b>	ST 48A	0,4	27.700	0	-	0,0
<b>F-2.5</b>	ST 45A	0,3	29.600	5	2393	12,4
<b>F-2.10</b>	ST 46A	0,3	29.600	10	1272	23,3
<b>F-2.15</b>	ST 47A	0,3	25.300	15	897	28,2
<b>F-3.0</b>	ST 52A	0,2	48.500	0	-	0,0
<b>F-3.5</b>	ST 49A	0,2	48.000	5	2393	20,1
<b>F-3.10</b>	ST 50A	0,2	48.000	10	1272	37,7
<b>F-3.15</b>	ST 51A	0,2	43.000	15	897	47,9

Die Dispersionen wurden im Anschluss gemäß Vorschrift V-8.2.2.B mittels Gefriertrocknung zu einem Pulver umgesetzt und nach Verfahren V-8.2.3 zu einer Platte in der Laborpresse verarbeitet. Die Zuschnitte der Prüfkörper erfolgte auf dem Schneidetisch (V-8.2.4). Die Prüfungen wurden durch das Service Labor der Evonik Industries AG RE-IM-HP-TQ-PT-MTA durchgeführt. Die Gelpunkte und die Viskosität wurden mittels Rheometer ermittelt. Die Auswertung und Interpretation der Daten erfolgte durch den Autor dieser Arbeit.

#### 8.2.4.4 Einfluss der Temperatur auf die Materialsteifigkeit

Für die Versuchsreihe wurden 4 Dispersionen nach Verfahren V-8.2.A mit ansteigender Diels-Alder-Funktionalisierung (0 %, 5 %, 10 % und 15 % Dien-Anteil) hergestellt, um die Funktionalität und Vernetzungsdichte zu erhöhen (Tabelle 66). Vor der Hinzugabe des MXBI

(jeweils stöchiometrisch zum Dien) wurden Proben für die GPC Analyse entnommen um die Molekulargewichte im unvernetzten Zustand zu ermitteln.

TABELLE 66: ÜBERSICHT DER HERGESTELLTEN DISPERSIONEN FÜR DIE DMA ANALYSEN

Probe	Dispersion	Dien-Anteil [mol%]	M <sub>n</sub> [g/mol]
DMA-1-0	ST 52A	0	44.000
DMA-2-5	ST 49A	5	48.000
DMA-3-10	ST 50A	10	48.000
DMA-4-15	ST 51A	15	43.000

Die Dispersionen wurden im Anschluss gemäß Vorschrift V-8.2.2.B mittels Gefriertrocknung zu einem Pulver umgesetzt und nach Verfahren V-8.2.3 zu einer Platte in der Laborpresse verarbeitet. Die Zuschnitte der Prüfkörper erfolgte auf dem Schneidetisch (V-8.2.4). Die Prüfungen wurden durch das Service Labor der Evonik Industries AG RE-IM-HP-TQ-PT-MTA durchgeführt. Die Auswertung und Interpretation der Daten erfolgte durch den Autor dieser Arbeit.

#### 8.2.4.5 Ergebnisse der Wirkungsgradbestimmung mittels Dilatometer

Für die Versuchsreihe wurden 4 Dispersionen nach Verfahren V-8.2.A mit ansteigender Diels-Alder-Funktionalisierung (0 %, 5 %, 10 % und 15 % Dien-Anteil) hergestellt, um die Funktionalität und Vernetzungsdichte zu erhöhen (Tabelle 67). Um das Molekulargewicht der vier Dispersionen auf ca. 10.000 g/mol einzustellen, wurden die Proben abgesehen vom Dien-Anteil bei identischen Bedingungen nach Verfahren 1 der Dispersions-Herstellung angesetzt. Vor der Hinzugabe des MXBI (jeweils stöchiometrisch zum Dien) wurden Proben für die GPC Analyse entnommen um die Molekulargewichte im unvernetzten Zustand zu ermitteln.

TABELLE 67: ÜBERSICHT DER DISPERSIONEN ZUR HERSTELLUNG DER PROBEN FÜR DIE ANALYSEN IM DILATOMETER

Probe	Dispersion	Regleranteil	Molekulargewicht Mn	Dien-Gehalt im Polymer	Netzbogenmasse Mf	Funktionalität im Polymer fe
		[%]	[g/mol]	[mol- %]	[g/mol]	[-]
<b>D-1</b>	ST 44A	1,0	10900	0	-	0,0
<b>D-2</b>	ST 41A	0,9	11300	5	2393	4,7
<b>D-3</b>	ST 42A	0,9	11300	10	1272	8,9
<b>D-4</b>	ST 43A	0,9	10300	15	897	11,5

Die Dispersionen wurden im Anschluss gemäß Vorschrift V-8.2.2.B mittels Gefriertrocknung zu einem Pulver umgesetzt und nach Verfahren V-8.2.3 zu einer Platte in der Laborpresse verarbeitet. Die Prüfkörperentnahme und die Analysen wurden durch die InnoMat GmbH (Teltow) durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse erfolgte durch den Autor dieser Arbeit.

#### 8.2.4.6 Einfluss der Funktionalität auf den Gelpunkt

Für die rheologischen Analysen wurden 14 Proben (G1-G14) nach Verfahren V-8.2.A angesetzt. Die Molekulargewichte lagen in einem Bereich zwischen 10.700 g/mol bis 48.000 g/mol, der Dien-Anteil zwischen 5% und 10%. Die resultierenden Funktionalitäten zwischen 4,2 und 20,7.

Zur Herstellung der Proben wurden insgesamt 9 Dispersionen mit unterschiedlichem Molekulargewicht und unterschiedlichem Dien-Anteil hergestellt. Zur Herstellung der Proben G-5, G-8 bis G-10 und G-12 wurden Mischungen aus den Dispersionen ST 16C bzw. ST 17C mit der Dispersion T 1509C angefertigt. Die Mischungsverhältnisse sind der Tabelle zu entnehmen.

Vor der Hinzugabe des MXBI (jeweils stöchiometrisch zum Dien) wurden Proben für die GPC Analyse entnommen um die Molekulargewichte im unvernetzten Zustand zu ermitteln.

TABELLE 68: ÜBERSICHT DER DISPERSIONEN UND DER DISPERSIONS-MISCHUNGEN ZUR HERSTELLUNG DER PROBEN G-1 BIS G-14

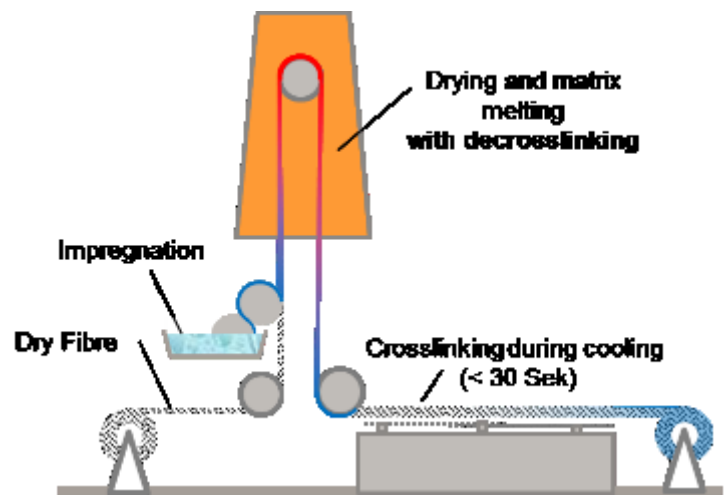
Bezeichnung	Dispersion	Molekulargewicht Mn [g/mol]	Anteil Dien [mol%]	Funktionalität [-]
G-1	ST41C	11300	5	4,2
G-2	ST 17C	10700	10	7,5
G-3	ST42C	11300	10	7,9
G-4	ST45C	29600	5	11,0
G-5	50 % ST 17C / 50 % T1509C	16400	10	11,4
G-6	ST 22C	18200	10	12,7
G-7	ST 16C	18900	10	13,2
G-8	20 % ST 17C / 80 % T1509C	22100	10	15,4
G-9	50 % ST 16C / 50 % T1509C	22900	10	16,0
G-10	35 % ST 16C 65 % T1509C	24300	10	17,0
G-11	ST 50C	48400	5	17,9
G-12	20 % ST 16C / 80 % T1509C	26000	10	18,1
G-13	T1509C	29500	10	20,6
G-14	ST 59C	29600	10	20,7

Die Dispersionen wurden im Anschluss gemäß Vorschrift V-8.2.2.B mittels Gefriertrocknung zu einem Pulver umgesetzt und nach Verfahren V-8.2.3 zu einer Platte in der Laborpresse verarbeitet. Die Zuschnitte der Prüfkörper erfolgte auf dem Schneidetisch (V-8.2.4). Die Prüfungen wurden durch das Service Labor der Evonik Industries AG RE-IM-HP-TQ-PT-MTA durchgeführt. Die Gelpunkte und die Viskosität wurden mittels Rheometer ermittelt. Die Auswertung und Interpretation der Daten erfolgte durch den Autor dieser Arbeit.

### 8.2.5 Herstellung von Prepregs und Laminaten-V.8.2.5

Auf dem Separion Coater TA 400 der Evonik Creavis GmbH wurden in Zusammenarbeit verschiedenste Glasfaser-, C-Faser-Gewebe und Unidirektionale Faser-Materialien über einen KissCoater mit den Dispersionen in einer Breite von ca. 1000 mm „beschichtet“, wobei der Auftrag der Dispersionen und die nachgeschalteten Rakel zu einer guten Komplett-Durchdringung der Gewebe mit den wässrigen Polymer-Partikeldispersionen und eben nicht nur zu einer Beschichtung führte.

Der prinzipielle Aufbau der Anlage ist im nebenstehenden Schema dargestellt.

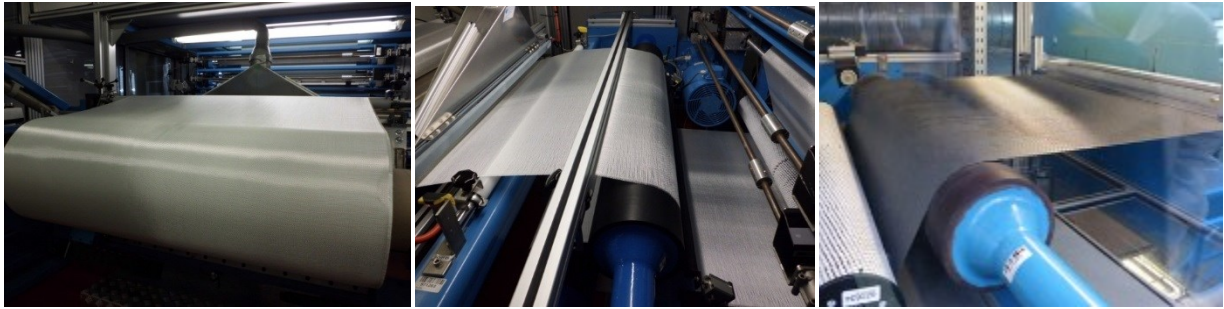


Nach der Imprägnierung durch den KissCoater wurde der Auftrag durch drei Rakel noch auf dem Gewebe homogenisiert, dann im vertikalen Ofen zunächst auf 130 °C erwärmt, um das Wasser der Dispersion auszutreiben und anschließend noch auf rund 150 °C erhitzt um ein Ansintern bzw. Anschmelzen der Dispersionspartikel auf und in den Gewebe-Rovings zu bewerkstelligen.

Die beim TA 400 Coater noch vorhandene horizontale IR-Strecke wurde nicht zum Heizen benötigt und diente dem langsamen Abkühlen nach dem Vertikalofen. Nicht nur Glasfaser auch C-Faser-Gewebe konnten auf dieser Anlage einfach imprägniert werden.

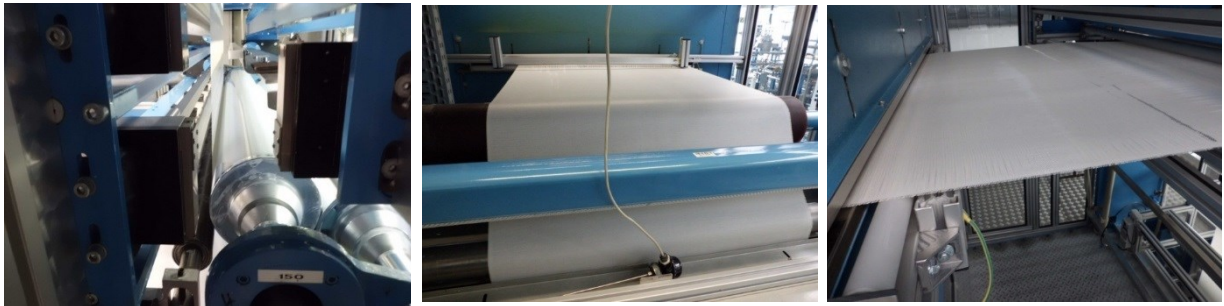
Die folgenden Bilder sollen einen Eindruck von der Anlage vermitteln:

Abwicklung:



Kisscoater

Trocknung / Aufwicklung



Im Folgenden sind die einzelnen auf dem Coater Separion TA 400 durchgeführten Pilot-Produktionen aufgeführt:

TABELLE 69: ÜBERSICHT DER AUF DEM COATER SEPARIONA TA 400 HERGESTELLTEN PREPREGS MIT DEN ZUGEHÖRIGEN ANLAGENPARAMETERN

Prepreg	Dispersion	Viskosität [mPas]	G-Faser (G) oder C-Faser (C)	Faser-Gewebe bzw. -Gelege	Bahngeschwindigkeit [m/min]	Antragsgeschwindigkeit ATW 1 [m/min]	Antragsgeschwindigkeit ATW 2 [m/min]	Ofentemperatur [°C]	Fläche Prepreg [m²]	Faser-Volumenanteil [%]
PP-C-62C	AP 14.04. ST 62 C	500	C	ECC Kramer Style 452 Aero	1,2	2,20	1,80	185	70	50
PP-C-61C	AP 14.04. ST 61 C	500	C	ECC Kramer Style 452 Aero	1,2	2,20	1,80	185	72	50
PP-G-1543A	T1543A	1100	G	ITG 92145	1,2	1,85	1,55	170	250	60
PP-C-1543A	T1543A	1100	C	Saertex Toray T700 UD	1,2	2,20	1,80	160	65	55
PP-C-01C	PT 723-TI-01C (2)	380	C	ECC Kramer Style 447	1,2	3,5	2,5	170	60	60

Zur Herstellung der Lamine aus Prepregs wird die Presse zunächst auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Je nach erforderliche Dicke der Lamine werden mehrere Prepreg-Schichten in der gewünschter Faserrichtung übereinander gestapelt und zwischen 2 Polsterplatten gelegt, um die Ungleichheiten bei der Verpressung auszugleichen. Sobald die Arbeitstemperatur erreicht ist, werden die Prepregs 10 Minuten unter konstantem Druck und konstanter Temperatur miteinander verpresst.



ABBILDUNG 75 LAMINATHERSTELLUNG DURCH DIE VERPRESSUNG VON PREPREG-SCHICHTEN.

Anschließend wird das Laminat unter Druck langsam auf etwa 50 °C (30 Minuten) abgekühlt. Die Pressplatten werden hydraulisch abgesenkt und das Laminat kann entnommen werden.

Die Prüfkörper werden wie bei der Herstellung der Reinharz-Prüfkörper auf dem Schneidetisch gefertigt (vgl. experimenteller Teil 8.2.4).

#### 8.2.5.1 Beschichtungsanlage und Beschichtungsprozess

Bei diesem Versuch wurde die Qualität der Beschichtung von Laminen die mittels Flüssigimprägnierung bzw. mittel Schmelz-Imprägnierung hergestellt wurden beurteilt. Dazu wurde zunächst eine Masterbatchdispersion (T1543A) gemäß Vorschrift V-8.2.5 hergestellt.

Vor der Hinzugabe des MXBI wurde eine Probe für die GPC Analyse entnommen um das Molekulargewicht im unvernetzten Zustand zu ermitteln (s. Tabelle 62).



TABELLE 70: ÜBERSICHT DER EINGESETZTEN MATERIALIEN UND DES HERSTELLUNGSPROZESSES FÜR DIE REM-PROBEN

	REM-1	REM-2
Erscheinungsform	Dispersion	Pulver
Verfahren	Flüssig Imprägnierung mittel Coater-Anlage	Schmelze-Imprägnierung mittels Pultrusion und Kalandrierung
Matrix	T 1543 A	T 1543 A
Faser	ITG 92145	ITG 92145
Anlage	Coater Separion TA 400 / Evonik Creavis GmbH	Pultrusionsaufbau / compoScience GmbH
Faser-Matrix-Anteil [gew.%]	Ca. 40 %	Ca. 40 %

Im Anschluss wurde aus der Masterbatchdispersion ein 50 l Ansatz für die Dispersions-Imprägnierung (1) und ein 20 l Ansatz für die Schmelz-Imprägnierung (2) entnommen.

Aus Ansatz (1) wurden in Zusammenarbeit mit der Evonik Creavis GmbH auf dem Coater TA 400 ca. 100 m<sup>2</sup> Prepreg hergestellt (PP-G-1543A).

Das Laminat wurde in der Laborpresse aus den Prepregs nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt. Als Arbeitstemperatur wurden 185 °C eingestellt, als Flächendruck wurden 69 bar gewählt.

Alle eingesetzten Materialien können der Tabelle 70 entnommen werden, die eingestellten Parameter der Tabelle 69.

Der 20 l Ansatz (2) wurden im Anschluss gemäß Vorschrift V-8.2.2.A mittels Gefriertrocknung zu einem Pulver umgesetzt, um trockenes Polymer für die Schmelz-Imprägnierung zu erhalten. Aus der 40 %igen Dispersion konnten ca. 8 kg trockenes Pulver hergestellt werden. In Zusammenarbeit mit der CompoScience GmbH wurde das Pulver mittels beheizter Kalandrierstrecke zu einem Laminat verarbeitet (Abbildung 76).



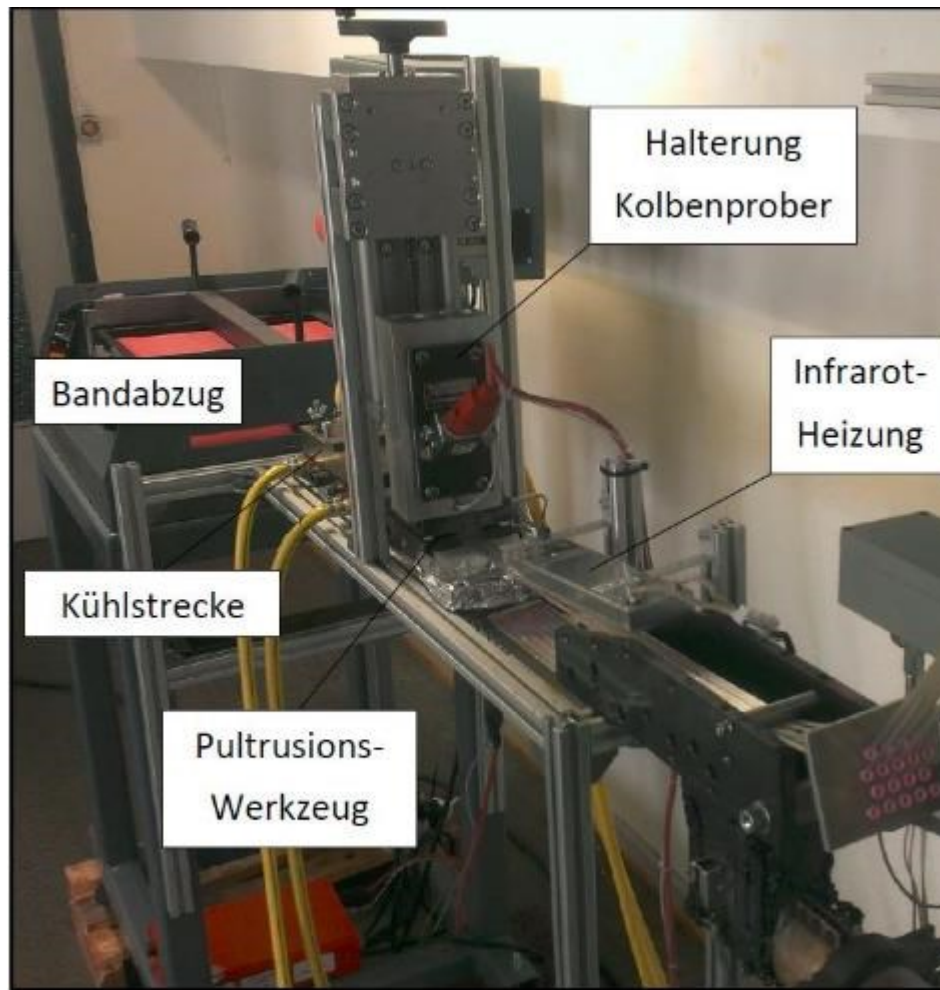


ABBILDUNG 76: AUFBAU FÜR DIE SCHMELZIMPRÄGNIERUNG BEI DER COMPOSCIENCE GMBH

Abweichend von der Abbildung wurde zur Herstellung der Probe REM-2 eine Glasfaser der Firma PD Interglas vom Typ ITG 92145 verwendet. Vor dem Kontakt mit dem Polymerpulver wurde das Fasermaterial mittels IR-Strahler auf ca. 160 °C vorgeheizt. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 0,25 m/min. Vor dem Eintritt in die beheizte Kalanderstrecke (160 °C) und in das beheizte Pultrusionswerkzeug (160 °C) wurde die erwärmte Faser durch ein Gefäß mit dem getrockneten Pulver gezogen und zusätzlich händisch von oben mit dem Pulver bestreut (s. Abbildung 77).

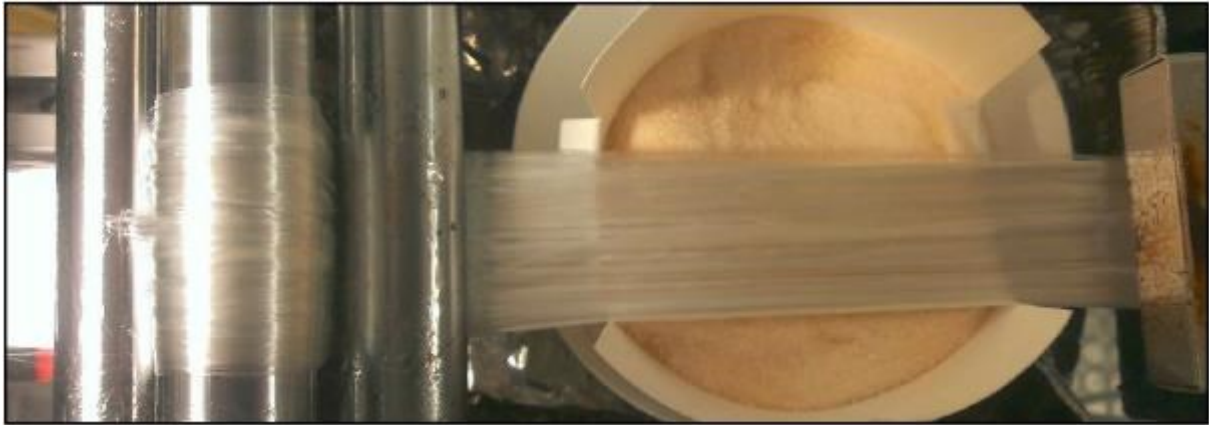


ABBILDUNG 77: BESTREUUNG DER VORGEWÄRMTE FASER MIT DEM POLYMERPULVER

Im Anschluss wurde in durch die beheizte Kalanderstrecke das Polymer aufgeschmolzen und über den Walzendruck des Kalanders der Faserverbund hergestellt (s. Abbildung 78). Das überschüssige Matrixmaterial wurde im Pultrusionswerkzeug abgetrennt.

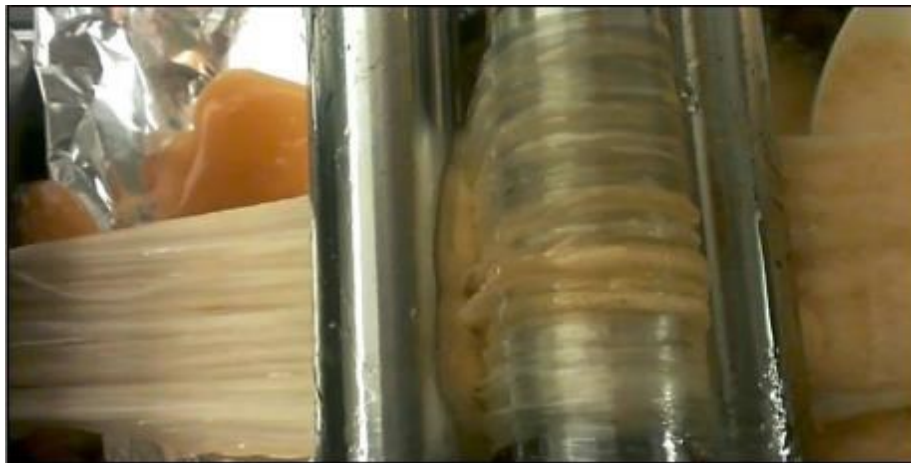


ABBILDUNG 78: IMPRÄGNIERUNG DES FASERMATERIALS MITTELS BEHEIZTER KALANDERSTRECKE

Die beiden hergestellten Lamine REM-1 und REM-2 wurden anschließend für 30 Sekunden in flüssigem Stickstoff eingefroren und mechanisch ein Kryobrush erzeugt. Die Bruchflächen wurden im Anschluss im Raster-Elektronen-Mikroskop aufgenommen und optisch bewertet. Die REM-Bilder sind in Tabelle 38 in Kapitel 5.1 dargestellt.

### 8.2.5.2 Herstellung im Labormaßstab – Konzept

Die Versuche im Labormaßstab wurden in Zusammenarbeit mit dem der Lehrstuhl für Leichtbau im Automobil (LiA) der Universität Paderborn durchgeführt. Das Konzept der Prozessversuche in hier folgend dargestellt.

TABELLE 71: ÜBERSICHT DER PROZESSSCHRITTE 1-6 DES HERSTELLUNGSPROZESSES IM LABORMAßSTAB

Prozessschritt	Eingesetztes Equipment
1	Händischer Zuschnitt der Prepregs mittels elektronischem Messer.
2	Stapeln der Prepregs vor dem händischen Transfer in den Ofen.
3	Aufheizung der Prepregs in einem Umluftofen.
4	Transfer der warmen Prepregs mittels Wärmeschutzhandschuhe in die kalte Presse.
5	Druckaufbau in der Presse wurde über einen hydraulischen Hebel per Hand eingestellt. Es wurde ein ebenes Werkzeug zur Herstellung von Platten verbaut.
6	Bauteil ist eine flache Platte zur Herstellung von Prüfkörpern für mechanische Analysen.

Die Prepregs wurde auf die gewünschte Größe zu geschnitten (1) und anschließend zu einem zehnlagigen Aufbau gestapelt (2) und mit Thermofühlern bestückt. Die Erwärmung erfolgte mittels Umluftofen (3) auf eine Temperatur von 220 °C. Der Transfer in das Pressenwerkzeug wurde händisch durchgeführt (4). Die Konsolidierung fand bei 30 bar statt (5). Die Werkzeugtemperatur betrug 23 °C (P-1.3.2) und 80 °C (P-2.1.1).

Zur Herstellung der Referenzproben P-3.1 und P-3.2 wurde das Pressenwerkzeug auf eine Temperatur von 185 °C aufgewärmt um der Prepreg-Aufbau bei einem Druck von 30 bar konsolidiert. Die Heizung des Werkzeugs wurde nach dem Druckaufbau abgestellt und an der Umgebungsluft für 14 Stunden bis 23 °C gekühlt. Die verwendeten Materialien und die wichtigsten Parameter sind zur Übersicht in Tabelle 72 dargestellt.

TABELLE 72: DARSTELLUNG DER EINGESETZTEN MATERIALIEN UND DER VERWENDETEN PROZESS-PARAMETER FÜR DIE HERSTELLUNG DER LAMINATE IM LABORMAßSTAB

Bezeichnung	P-1.3.2	P-2.1.1	P-3.1/P-3.2
Prepreg	PP-C-01C	PP-C-01C	PP-C-01C
Fasertyp	ECC Kramer Style 447 Aero	ECC Kramer Style 447 Aero	ECC Kramer Style 447 Aero
Matrix	PT 723-TI-01C (2	PT 723-TI-01C (2	PT 723-TI-01C (2
Faser-Matrix-Anteil	70/30	70/30	70/30
T <sub>Ofen</sub>	220 °C	220 °C	Aufheizung im Werkzeug
T <sub>Werkzeug</sub>	RT	80 °C	185 °C Kühlung durch die Umgebungsluft
p <sub>Presse</sub>	30 bar	30 bar	30 bar
t <sub>Zyklus</sub>	405 s	375 s	14 h

Um die Kühlrate beim Transfer von dem Ofen in das Pressenwerkzeug zu verringern, wurde zur Herstellung der Proben P-5.1 und P-7.1 zwei vorgewärmte 4 mm dicke Aluminiumplatten vor der Entnahme aus dem Ofen als Isolationsschicht eingesetzt. Zum Vergleich wurden die Proben P-4.1 und P-6.1 bei identischen Prozess-Parameter ohne Aluminiumplatten hergestellt. Der Prozess entspricht ansonsten dem oben dargestellten zur Herstellung der Proben P-1.3.2 und P-2.1.1. Die Prozess-Parameter können Tabelle 73 entnommen werden.

TABELLE 73: DARSTELLUNG DER EINGESTELLTEN PROZESS-PARAMETER FÜR DIE VERSUCHE MIT UND OHNE ISOLATIONSSCHICHT

Probe	T <sub>Metallplatte</sub> [ °C]	T <sub>Prepreg</sub> [ °C]	T <sub>Presse</sub> [ °C]	p <sub>Presse</sub> [bar]	t <sub>Ofen</sub> [s]	t <sub>zyklus,ges,</sub> [s]
P-4.1	ohne	220	80	60	233	252
P-5.1	250	220	80	60	158	200
P-6.1	ohne	250	80	60	238	255
P-7.1	280	250	80	60	209	245

Die Zuschnitte der Prüfkörper erfolgte auf dem Schneidetisch (V-8.2.4). Die Prüfungen wurden durch das Service Labor der Evonik Industries AG RE-IM-HP-TQ-PT-MTA durchgeführt. Die Auswertung und Interpretation der Daten erfolgte durch den Autor dieser Arbeit.

#### Prozess B – Herstellung im Doppel-Diaphragma-Umformverfahren (DDF)

Die Versuche wurden in Zusammenarbeit mit dem IKV der RWTH Aachen auf der Doppel-Diaphragma-Anlage (DDF) hergestellt. Dazu wurden die Prepregs zunächst auf eine Größe von 30 cm x 20 cm zu geschnitten und zwischen zwei elastischen Silikonmembranen (Diaphragmen) geschichtet (Filmstacking). Anschließend wurde zwischen den Diaphragmen ein Vakuum erzeugt, um die Einzellagen zu fixieren. Der Prepreg-Aufbau wurde dann automatisch in das erste Pressenwerkzeug, die Heizstation, gefahren. Die Prepreg wurden kontrolliert und unter Druck auf die gewünschte Temperatur erwärmt und gleichzeitig konsolidiert. Nach der vollständigen Konsolidierung wurde der Aufbau durch einen beweglichen Schiebetisch in das zweite Werkzeug überführt und abgekühlt.

TABELLE 74: ÜBERSICHT DER EINGESETZTEN MATERIALIEN ZUR HERSTELLUNG DER PROBEN A-X UND N-X

Proben	Prepreg	Fasertyp	Matrix	Faser-Matrix-Anteil
A-X	PP-C-01C	ECC Kramer Style 447 Aero	PT 723-TI-01C (2)	70/30
N-X	PP-C-61C	ECC Kramer Style 452 Aero	AP 14.04. ST 61 C	70/30

Die Temperatur des ersten Werkzeugs in der Heizstation ( $T_{\text{Heizplatte}}$ ) betrug zwischen 200 °C und 240 °C, die Zeit in der Heizplatte ( $t_{\text{Heizplatte}}$ ) zwischen 90 s und 1800 s und der Druck ( $p_{\text{Heizplatte}}$ ) zwischen 12 bar und 22 bar. Bei dem zweiten Werkzeug wurden die Temperatur ( $T_{\text{Werkzeug}}$ ) zwischen 23 °C und 80 °C und die Zeit im Werkzeug ( $t_{\text{Werkzeug}}$ ) zwischen 30 s und 120 s verändert. Als Druck ( $p_{\text{Werkzeug}}$ ) wurde konstant 6,6 bar eingestellt. Die durchgeführten Versuche mit den verwendeten Prozess-Parametern sind zur Übersicht in Tabelle 75 aufgeführt.

TABELLE 75: ÜBERSICHT DER DURCHGEFÜHRTEN VERSUCHE UND VERWENDETER PROZESS-PARAMETER AN DER DDF-ANLAGE

Probe	Prozess-Parameter					
	$T_{\text{Heizplatte}}$ [°C]	$p_{\text{Heizplatte}}$ [bar]	$t_{\text{Heizplatte}}$ [s]	$T_{\text{Werkzeug}}$ [°C]	$p_{\text{Werkzeug}}$ [bar]	$t_{\text{Werkzeug}}$ [s]
A-1	200	22	180	80	6,6	120
A-2	200	22	1800	80	6,6	120
A-3	220	22	180	80	6,6	120
A-4	220	22	1800	80	6,6	120
A-5	240	22	180	80	6,6	120
N-1	200	22	180	RT	6,6	120
N-2	220	12	180	80	6,6	120
N-3	220	22	90	80	6,6	30
N-4	220	22	180	RT	6,6	120
N-5	220	22	180	80	6,6	120
N-6	220	22	1800	80	6,6	120
N-7	240	12	180	80	6,6	120

Die Zuschnitte der Prüfkörper erfolgte auf dem Schneidetisch (Verfahren 2). Die Prüfungen wurden durch das Service Labor der Evonik Industries AG RE-IM-HP-TQ-PT-MTA durchgeführt. Die Auswertung und Interpretation der Daten erfolgte durch den Autor dieser Arbeit.

In der DDF-Anlage des IKV Aachen kann neben flachen Laminaten durch ein Werkzeugwechsel in der zweiten Presseinheit umgeformte Bauteile hergestellt werden. Dazu wurde die Anlage mit einem einseitigen Werkzeug zur Abbildung von kästchen-förmigen Bauteilen ausgestattet und Bauteile aus drei verschiedenen Prepreg-Materialien (s. Tabelle 76) hergestellt.

TABELLE 76: ÜBERSICHT DER VERWENDETEN MATERIALIEN ZUR HERSTELLUNG DER UMGEFORMTEN LAMINATE

Bezeichnung	PP-G-1543A	PP-C-62C	PP-C-1543A
Fasertyp	ITG Style 92145	ECC Kramer Style 452 Aero	Saertex U-V-C 154 g/m <sup>2</sup> - Toray T700
Matrix	T1543A	AP 14.04. ST 62 C	T1543A
Faser-Matrix-Anteil	60/40	50/50	60/40

Es wurde sowohl die Temperatur des ersten Werkzeugs in der Heizstation ( $T_{\text{Heizplatte}}$ ) zwischen 180 °C und 300 °C, die Zeit in der Heizplatte ( $t_{\text{Heizplatte}}$ ) zwischen 90 s und 180 s als auch der Druck ( $p_{\text{Heizplatte}}$ ) zwischen 25 bar und 30 bar variiert. Bei dem zweiten Werkzeug wurde der pneumatische Druck zur Umformung ( $p_{\text{Werkzeug}}$ ) zwischen 5,0 bar und 6,6 bar verändert. Die Temperatur im Werkzeug ( $T_{\text{Werkzeug}}$ ) blieb konstant bei 80 °C und Zeit im Werkzeug ( $t_{\text{Werkzeug}}$ ) konstant bei 120 s (s. Tabelle 77).

TABELLE 77: ÜBERSICHT DER EINGESETZTEN MATERIALIEN UND EINGESTELLTEN PROZESS-PARAMETER

Bezeichnung	Lagen und Fasertyp	Prozessparameter					
		$T_{\text{Heizplatte}}$ [ °C]	$p_{\text{Heizplatte}}$ [bar]	$t_{\text{Heizplatte}}$ [s]	$T_{\text{Werkzeug}}$ [ °C]	$p_{\text{Werkzeug}}$ [bar]	$t_{\text{Werkzeug}}$ [s]
G-1	5x GF	180	25	90	80	5,0	120
G-2	5x GF	185	25	90	80	5,0	120
G-3	5x GF	200	25	90	80	5,0	120
G-4	5x GF	200	35	90	80	5,0	120
G-5	5x GF	220	35	90	80	5,0	120
G-6	5x GF	220	35	90	80	6,6	120
G-7	5x GF	220	35	180	80	6,6	120
A-8	5x CF	220	35	180	80	6,6	120
A-9	5x CF	300	35	180	80	6,6	120
U-10	3x CF-UD	220	35	180	80	6,6	120

Die Bewertung der umgeformten Lamine wurde optisch durchgeführt.

#### 8.2.5.3 Automatisierter Herstellungsprozess im Industriemaßstab

Bei Prozess wurde ein Prepreg-Aufbau über ein Förderband in einen IR-Ofen transportiert. Der IR-Ofen war in 3 Heizzonen mit IR Strahler unterschiedlicher Intensität aufgeteilt, um eine schrittweise Aufheizung bis zur gewünschte Temperatur zur ermöglichen. Hinter dem Ofen wurde der erwärmte Prepreg-Aufbau durch einen Industrie Roboter mit Vakuumgreifer aufgenommen und in die Presse überführt.



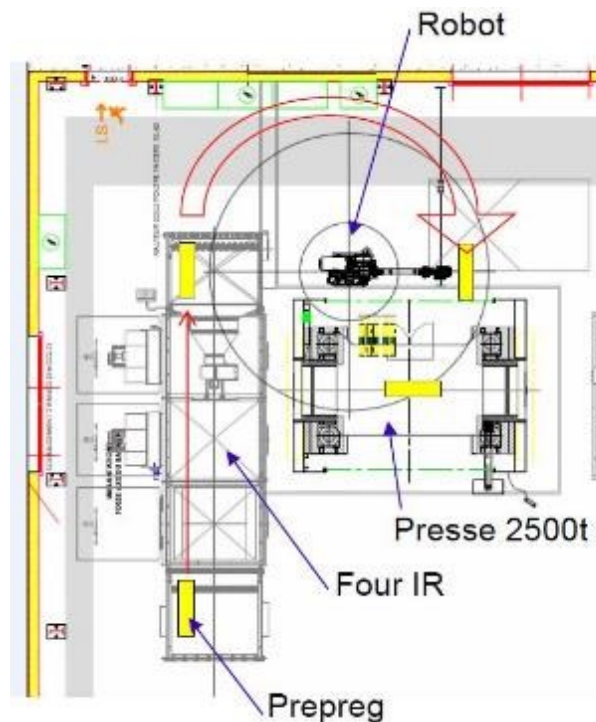


ABBILDUNG 79: PROZESSKETTE FÜR DIE AUTOMATISIERTE HERSTELLUNG EINER B-SÄULE AUS PREPREG-HALBZEUGEN

Für die Versuche wurden die in Tabelle 52 dargestellten Prepreg Materialien verwendet.

TABELLE 78: ÜBERSICHT DER EINGESETZTE PREPREG MATERIALIEN

	Bezeichnung PP-C-01C	Bezeichnung PP-C-62C
Fasertyp	ECC Kramer Style 447 Aero	ECC Kramer Style 452 Aero
Matrix	PT 723-TI-01C (2)	AP 14.04. ST 62 C
Faser-Matrix-Anteil	70/30	50/50
Prepreg Dicke	0,30 mm	0,39 mm

In einem ersten Schritt wurde mit Prepreg-Material PP-C-01C ein 10 lagiger Aufbau mit 3 Thermofühler zur Aufnahme des Temperaturprofils während der Aufheizung hergestellt und auf eine Temperatur von 250 °C erwärmt. Die benötigte Zeit bis zur vollständigen Erwärmung beträgt 260 Sekunden.



TABELLE 79: ÜBERSICHT DER EINGESETZTEN MATERIALIEN UND DER GEWÄHLTEN PROZESS-PARAMETER FÜR DIE HERSTELLUNG DER B-SÄULEN

Probe/Lagen	Prepreg	T <sub>Ofen</sub> (°C) / t <sub>Ofen</sub> (s)	p <sub>Presse</sub> (bar)	t <sub>Presse</sub> (s)	T <sub>Presse</sub> (°C)
B-Säule-1 / 10	PP-C-01C	1. 140 / 80 2. 190 / 80 3. 220 / 80	50	60	88
B-Säule-2 / 10			50		90
B-Säule-3 / 10			50		100
B-Säule-4 / 8			100		100
B-Säule-5 / 10			100		115
B-Säule-6 / 10	PP-C-62C	1. 180 / 80 2. 220 / 80 3. 250 / 80	100		160
B-Säule-7 / 9			100		150
B-Säule-8 / 8			100		150
B-Säule-9 / 8			70		140
B-Säule-10 / 8			200		140
Referenz	PP-C-62C	Aufheizung in der Pressen	70	1800	185

#### 8.2.5.4 Bauteilherstellung mit einem Multi-Material-Ansatz

Für Versuche wurden zunächst Prepregs nach Verfahren (V-8.2.5) aus den in Tabelle 80 genannten Dispersionen hergestellt, zugeschnitten und nach Verfahren V-8.2.3 zu Laminaten weiterverarbeitet. Aus den Laminaten wurden rechteckige Prüfkörper der Dimension 50 mm x 50 mm x 2mm nach Verfahren 2 auf dem Schneidetisch hergestellt. Das Anspritzen der Rippen mit dem Plexiglas 8N der Evonik Industries AG und die anschließenden Abzugsversuche und REM Aufnahmen wurden durch die Neue Materialien Bayreuth GmbH durchgeführt.

TABELLE 80: ÜBERSICHT DER EINGESETZTEN MATERIALIEN ZUR HERSTELLUNG DER MITTEL SPRITZGUSS ANGESPRITZTEN VERBUNDE

Bezeichnung	Prepreg	Fasertyp	Matrix	Faser-Matrix-Anteil	Rippe
B-1.X	PP-C-61C	ECC Kramer Style 452 Aero	AP 14.04. ST 61 C	70/30	Plexiglas 8N
B-2.X	PP-C-62C	ECC Kramer Style 452 Aero	AP 14.04. ST 62 C	50/50	Plexiglas 8N
B-3.X	PP-C-62C	ECC Kramer Style 452 Aero	AP 14.04. ST 62 C	50/50	Plexiglas 8N

Die Rippen wurden in dem folgend dargestellten Werkzeug auf der Spritzgußanlage Fabrikat Engel Emac50 durchgeführt. Die Rippen wurden als „straight“ und „T-foot“ angespritzt.

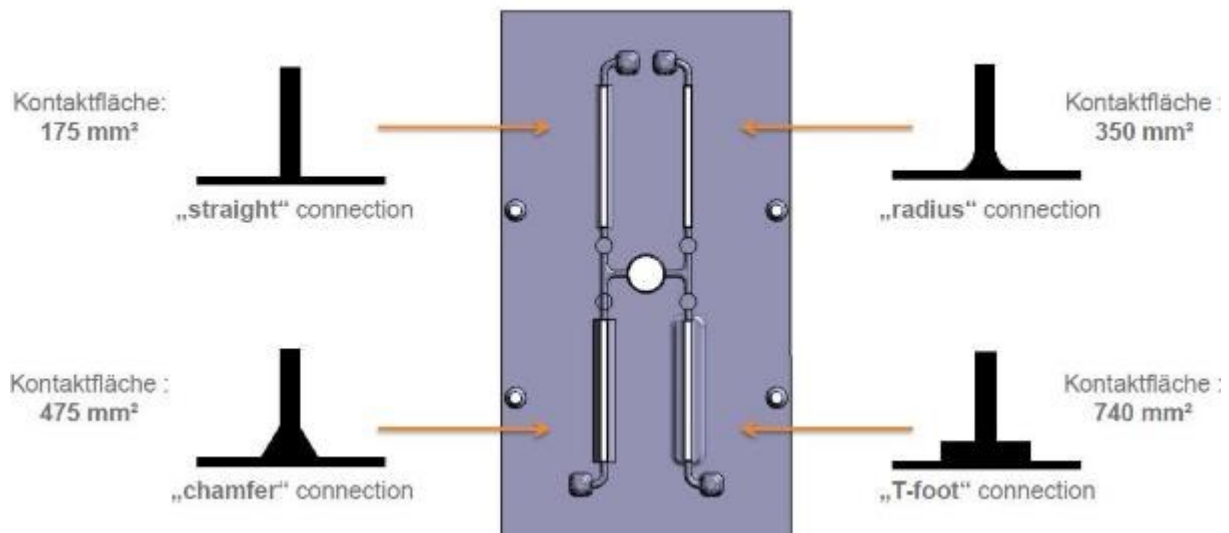


ABBILDUNG 80: DARSTELLUNG DES WERKZEUGES MIT DEN MÖGLICHEN ANSPRITZ-GEOMETRIEN (170)

Zunächst wurde eine Referenzprobe zur Ermittlung der maximalen Abzugskraft hergestellt. Das Substrat und die angespritzte Rippe wurden im Werkzeug aus Plexiglas 8N hergestellt. Die Spritzgußparameter sind folgend dargestellt.

TABELLE 81: ÜBERSICHT DER GEWÄHLTEN PARAMETER UND MATERIALIEN FÜR DIE REFERENZPROBE

Bezeichnung	Geometrie	Substrat	Rippe	Verstärkung	T <sub>Substrat</sub>	T <sub>Werkzeug</sub>	T <sub>Masse</sub>
					[ °C]	[ °C]	[ °C]
Referenz	Radius	Plexiglas 8N	Plexiglas 8N	keine	210	90	260

Bei den Proben B-1.1 bis B-3.9 wurden die zugeschnittenen Lamine in das geöffnete Werkzeug gelegt und mittels IR-Strahler erwärmt, das Werkzeug geschlossen und die Rippe aus Plexiglas 8N angespritzt.

Die Temperatur des Substrats ( $T_{\text{Substrat}}$ ) wurde zwischen 90 °C und 210 °C, die Temperatur des Werkzeugs ( $T_{\text{Werkzeug}}$ ) zwischen 60 °C und 120 °C variiert.  $T_{\text{Substrat}}$  entspricht dabei der Temperatur, die das Substrat nach dem Transfer vom IR-Ofen in das Werkzeug aufweist. Die Temperatur im IR-Ofen wurde dementsprechend höher gewählt, damit der Temperaturverlust beim Transfer ausgeglichen werden kann. Die Temperatur der Spritzgussmasse ( $T_{\text{Masse}}$ ) wurde zwischen 240 °C und 280 °C eingestellt (s. Tabelle 82).

TABELLE 82: ÜBERSICHT DER EINGESETZTEN PREPREGS UND DER GEWÄHLTEN PROZESS-PARAMETER FÜR DIE ANSPRITZVERSUCHE

Probe	Prepreg	Matrixanteil	Geometrie	T <sub>Substrat</sub>	T <sub>Werkzeug</sub>	T <sub>Masse</sub>
		[Gew.%]		[ °C]	[ °C]	[ °C]
B-1.1	PP-C-61C	30	straight	160	60	260
B-1.2				210		
B-1.3				160	90	
B-1.4				210		
B-2.1	PP-C-62C	45		160	60	
B-2.2				210		
B-2.3				160	90	
B-2.4				210		
B-3.1	PP-C-62C	45	T-foot	90	90	260
B-3.2				120	120	260
B-3.3				90	90	280
B-3.4				160	60	260
B-3.5				210	60	260
B-3.6				160	90	260
B-3.7				210	90	260
B-3.8				210	90	240
B-3.9				210	90	280

Die Abzugsversuche wurde durch Polymer Engineering der Universität Bayreuth an der 10 kN Zugeinrichtung Z1485 von Zwick und Roell mit einer Vorkraft von 10 N und einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse erfolgte durch den Autor dieser Arbeit.

## 9. Literaturverzeichnis

1. Swiss Composites [Zitat vom: 26. 07 2016] - [http://web.hs-merseburg.de/~merkling/dateien/faserverbund/skripte/Werkstoffdaten\\_FVK.pdf](http://web.hs-merseburg.de/~merkling/dateien/faserverbund/skripte/Werkstoffdaten_FVK.pdf)
2. Eickenbusch, Krauss - Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe im Fahrzeugbau - Ressourceneffizienz und Technologien. Berlin : VDI Technologiezentrum GmbH, 2013.
3. Heißing, Bernd - Fahrwerkhandbuch - Grundlagen, Fahrdynamik, Komponenten Seite 331: Springer Vieweg, 2013, 978-3-658-01991-4.
4. Fa. Xperion Components - Der Werkstoff für Innovationen - Faszination CFK Laudenbach
5. Leach, Partridge - Continuous fibre reinforced thermoplastic matrix Composites, Elsevier Science Publisher, London, New York 1989, Advanced Composites, S. S. 43-106.
6. Cattanach, Cogswell, Pritchard - Processing with aromatic Polymer Composites, London, New York: Elsevier Applied Science Publisher, 1986, Developments in Reinforced Plastics 5. Auflage, S. S. 1-38.
7. Johnston, Towell, Hergenrother - Physical and mechanical properties of high-performance thermoplastic polymers and their composites, Amsterdam, New York: Elsevier Science Publisher, 1991, Thermoplastic composite materials, S. S. 27-71.
8. Friedl - EU macht es dem PKW-Leichtbau künftig schwer, VDI Nachrichten. 41, S.5, 2000.
9. Henninger - Dissertation: Beitrag zur Entwicklung neuartiger Fertigungsverfahren zur Herstellung von Bauteilen aus kontinuierlich faserverstärkten Thermoplasten. Kaiserslautern: TU Kaiserslautern - Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik, 2006.
10. Inhestern - Thermoreversible Polymernetzwerke für Faserverbundanwendungen, lightweight design. 2015, 6.
11. Flemming, Roth - Faserverbundbauweisen - Eigenschaften S.331. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 2003. 978-3-642-62459-9.
12. Dominghaus - Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften S.15. Heidelberg Berlin : Springer Verlag, 1998. 978-3-662-06664-5.

13. Coote - Computeraided design of reversible Diels-Alder-Reactions - Progress report. Canberra/Marl: Australian National University Canberra, 2013. interner Bericht.
14. Schaumberg - Polymere, Stuttgart : Teubner Verlag, 1997.
15. Wlkinson, McNaught - Compendium of Chemical Terminology - 2nd ed. (the "Gold Book"), Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
16. Ziegmann, Flemming - Faserverbundbauweisen - Fasern und Matrices. Berlin : Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1995.
17. Koltzenburg - Polymere Synthese, Eigenschaften und Anwendungen S. 148ff. Berlin, Heidelberg : Springer Spektrum, 2014. 978-3-642-34772-6.
18. Müller - Universität Bayreuth - Makromolekulare Chemie II. [Zitat vom: 08. Februar 2016.] [http://www.chemie.uni-bayreuth.de/mcii/de/lehre/html/29481/12\\_Festkoerper\\_II\\_Kristall.pdf](http://www.chemie.uni-bayreuth.de/mcii/de/lehre/html/29481/12_Festkoerper_II_Kristall.pdf).
19. Bargel, Schulze - Werkstoffkunde. Heidelberg : Springer Verlag, 2012.
20. Scheffler, Callister, Rethwisch - Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: Eine Einführung: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Auflage: 1. Auflage (21. November 2012). 978-3527330072.
21. Neitzel, Mitschang, Breuer - Handbuch Verbundwerkstoffe - Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung S. 46ff. München : Carl Hanser Verlag, 2014. 978-3-446-43697-8.
22. Wacker, Trawiel, Ehrenstein - Härtung von Reaktionsharzen - Das Time Temperature Transition Diagramm. Erlangen : Friedrich-Alexander-Universität Erlangen/Nürnberg.
23. Riesen. V1 Thermal Analysis-Application Handbook, 2006, Metelor Toledo.
24. Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes S. 1697: Wiley-VCH; Auflage 1 (18. März 2016). 978-3527338238.
25. Schmidt - Entwicklung und Charakterisierung von einer PUR-basierten Matrixformulierung. Marl: FH Niederrhein Krefeld, 2016.
26. Fischer - Aktuelle Probleme der Polymer Physik VII. Darmstadt : Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, 1976. Sonderausgabe aus "Colloid and Polymer Science" Voll. 254, Nos. 2 und 3.

27. Ehrenstein - Polymer Werkstoffe, Hanser Verlag, 3. Auflage, 2011.
28. Hansen - Optimierung des Schwindungsverhaltens von CFK Werkstoffen mittels organischer Nanopartikel. Jena: Fachhochschule Jena, 2008.
29. Gemert - Self-Healing Supramolecular Polymers In Action. Macromolecular Chemistry and Physics, 012, 213, 234–242, 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
30. Bekas - Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. Composites Part B 87 (2016) 92-119.
31. Blaiszik - Self-Healing Polymers and Composites. Annu. Rev. Mater. Res. 2010. 40:179–211.
32. Ministry of economic affairs, Agriculture and Innovation, Self healing materials - concept and applications. 2. Edition, 2011.
33. Elastisch wie Gummi und doch kein Gummi - Thermoplastische Elastomere [Online] [Zitat vom: 16. 07 2016.] <http://news.wdk.de/file/public/share/public/Presseportal/wdk-Reports/Rohstoffe/51.pdf>.
34. Fenske, Tassilo, et al. - Advances in Switchable Supramolecular Nanoassemblies. Chemistry a european Journal. DOI: 10.1002/chem.201102435, 2012.
35. Gröger - Von kleinen Monomeren mit orthogonalen Bindungsstellen zu Metallo-supramolekularen Polymeren. Essen : Universität Duisburg Essen Fakultät für organische Chemie, 2012.
36. Heller - Aufbau funktionaler Polymerarchitekturen mit supramolekularen Einheiten. München : Herbert Utz Verlag - Wissenschaft, 2002. 3-8316-0107-0.
37. Fenske - Schaltbare supramolekulare Nanostrukturen - Einflüsse externer stimuli auf das Aggregationsverhalten von supramolekularen Strukturen. Essen : Universität Duisburg Essen - Institut für organische Chemie, 2011.
38. Bretzler - Supramolekulare Wechselwirkungen in Silikonen. München : Fakultät Chemie der Technischen Universität München, 2014.

39. Gröger - Von kleinen Monomeren mit orthogonalen Bindungsstellen zu Metallo-supramolekularen Polymeren. Essen : Universität Duisburg Essen Fakultät für organische Chemie, 2012.
40. Wietor, van Beek, et al. - *Macromolecules* 2011, 44, 1211-1219.
41. Greef, Meijer - *Nature* 453, 171-173., 2008.
42. Rossow - *Functional Polymer Gels by Click- and Supramolecular Chemistry*. Berlin : Fachbereich Biologie, Chemie und Pharmazie der Freien Universität Berlin, 2014.
43. Steed, Atwood - *Supramolecular Chemistry*, 1st ed., England, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000.
44. Bretzler - *Supramolekulare Wechselwirkungen in Silikonen*. München : Technische Universität München - Institut für Siliciumchemie, 2014.
45. Bolz - Technische Universität Chemnitz, 2009.
46. Sijbesma - *Science* . 278, 1601-1604., 1997.
47. Thiele - *Justus Liebigs Annalen der Chemie* . 1899, 306, 87-142.
48. Greef, Meijer - *Nature* 2008, 453, 171-173.
49. Hunter, Anderson - *Angew. Chem.* 2009, 121, 7624–7636.
50. Jorgensen. Pranata - *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2008-2010.
51. Pranata, Wierschke, Jorgensen - *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2810-2819.
52. Schmuck, Wienand - *Angew. Chem.* 2001, 113, 4493-4499.
53. Herbst, Döhler, Michael, Binder - *Macromol. Rapid Commun.* 2013, 34, 203-220.
54. Ciferri - *Supramolecular Polymers*, 2.Auflage: Taylor & Francis Group, 2005.
55. Cate, Sijbesma - *Macromol. Rapid. Commun.* 2002, 23, 1094-1112.
56. Folmer, et al. - *Advanced Mater.* 12, 874-878., 2000.
57. Cordier, et al. - *Nature* 2008, 451, 977-980.
58. Rehm, Schmuck - *Chem. Commun.* 2008, 801–813.



59. Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 3597-3611.
60. Greef - Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.) 2009, 109, 5687-5754.
61. Bosman - Macromol. Symp. 2003, 201, 143-154.
62. Greef, Meijer - Nature 2008, 453, 171-173.
63. Fox, Rowan - Macromolecules 2009, 42, 6823-6835.
64. Ciferri - Macromol. Rapid. Commun. 2002, 23, 511-529.
65. Martin - Chem. Rev. 1996, 96, 3043-3064.
66. Odian - Principles of Polymerization: John Wiley & Sons, Inc., 2004, pp. 39-197. 978-0-471-27400-1.
67. Schore - Org. Chemie; Dritte Auflage S.633, 2000.
68. Coote, Schmidt, Hilf, Barner-Kowollik - Thermally reversible Diels–Alder-based polymerization: an experimental and theoretical assessment. Polymer Chemistry. Polym. Chem., 2012, 3, 628.
69. Jung - Neuartige Composite-Systeme auf der Basis von Diels-Alder-Addukten: FH Münster, 2011.
70. [Online] 23. 04 2016. <http://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Diels-Alder.htm>.
71. McElhanon - J.H Journal of Applied Polymer Science. Vol 85, 1496-1502, 2002.
72. Sanyal - Macromolecular Chemistry and Physics. 211, 000-000, 2010.
73. Aubert - American Chemical Society ©2007 Chapter 9.
74. Kloxin - Macromolecules 43, 2643-2653, 2010.
75. Peterson, Jensen, Palmese - Applied Materials & Interfaces 2010, Vol. 2 No.4 1141-1149.
76. Vollhardt, Schore - N.E. Org. Chemie; Dritte Auflage S.637, 2000.
77. Syrett - Polymer Chemistry . DOI: 10.1039/b9py00316a, 2010
78. Yang - Tetrahedron Letters 50. 2009, 5879-5883

79. Inglis – Macromolecules 2010, 43, 5515-5520
80. Macosko, Millerl - A New Derivation of Average Molecular Weights of Nonlinear Polymers. Molecular Weights of Nonlinear Polymers 199. Vol. 9, No. 2, March-April 1976.
81. Wacker - Sonderdrucke – Härtung von Reaktionsharzen, Lehrstuhl für Kunststofftechnik.
82. Flory - Chem. Soc. 63, 3083, 3091, 3096 (1941); Principles of Polymer Chemistry, Ithaca (NY), Cornell University Press 1953.
83. Stockmayer - Chem. Phys. 11, 45 (1943); 12, 125 (1944).
84. Epple - Entwicklung und Bau einer Anlage zur Durchführung von statischen Kleinwinkellichtstreuuntersuchungen an Polymerlösungen und -gelen. Clausthal : Logos Verlag Berlin GmbH, 2013.
85. Brunner - Untersuchungen zur inneren Struktur von Hydrogelen aus N-Isopropylacrylamid mittels statischer Lichtstreuung. Stuttgart : Fakultät Chemie der Universität Stuttgart, 2005.
86. Tanaka - Phys. Rev. . 1978, A17, 1097 .
87. Elias - Makromoleküle, Hüthig & Wepf, Basel Heidelberg, 4. Aufl. 1981. Basel/Heidelberg : Hüthig & Wepf , 4. Aufl. 1981.
88. Frahn - Einfluß der Stoffzustände des Quellmittels auf das Quellverhalten von chemisch vernetzten Polymeren in Lösemitteln. Essen : Universität Duisburg Essen, 1997.
89. Schurz - Physikalische Chemie der Hochpolymere. Graz : Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1974. 978-3-540-06708-05.
90. Lechner, Gehrke, Nordmeier - Makromolekulare Chemie - Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker. Osnabrück, Greifswald: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2014. 978-3-642-41768-9.
91. Fox, Flory - Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. Journal of Applied Physics 21: 581–591, doi:10.1063/1.1699711. 1950.
92. Müller, Rath - Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen S.96. Hannover: Vincentz Network, 2004. 3-87870-791-6.

93. Eyerer, Hirth, Elsner - Polymer Engineering - Technologie und Praxis S.4.  
Berlin/Heidelberg : Springer Verlag, 2008. 978-3-540-72402-5.
94. Ehrenstein - Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe - Verarbeitung - Eigenschaften, 2.  
völlig überarbeitete Auflage, München: Carl Hanser Verlag, 2006. ISBN 3-446-22716-4.
95. [Online] R&G Faserverbundwerkstoffe [Zitat vom: 16. Juni 2016.] [http://www.r-g.de/wiki/Verst%C3%A4rkungsfasern\\_-\\_Einf%C3%BChrung\\_und\\_%C3%9Cberblick](http://www.r-g.de/wiki/Verst%C3%A4rkungsfasern_-_Einf%C3%BChrung_und_%C3%9Cberblick).
96. [Online] Swiss-Composite [Zitat vom: 16. Juni 2016.] <http://www.swiss-composite.ch/pdf/I-Basalt-Fasern-Gewebe.pdf>.
97. Morozov - Materials based on basalts from the european north of Russia. Bde. Science for  
Ce-ramic Production, 58, 3-4, 2001. S. 100-104.
98. Hagen - Glasfaserverstärkte Kunststoffe S.214ff. Berlin/Göttingen/Heidelberg : Springer-  
Verlag, 1961. 978-3-642-52689-3.
99. Flemming, Roth, Ziegmann - Faserverbundbauweise - Fasern und Matrices,  
Berlin/Heidelberg : Springer Verlag, 1995. 978-3-642-63352-2 S.25
100. Trzesniowski, Michael - Rennwagenteknik - Grundlagen, Konstruktion, Komponenten,  
Systeme S.60. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2014. 978-3-658-04918-8.
101. AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe, Handbuch Faserverbundkunststoffe  
- Grundlagen, Verarbeitung, Anwendung S. 311ff. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2010. 978-  
3-8348-0881-3.
102. Zepf - Faserverbundwerkstoffe mit thermoplastischer Matrix S. 44ff. Renningen-  
Malsheim: Expert Verlag, 1997. 3-8169-1390-3.
103. [Online] [Zitat vom: 21. 05 2016.] <http://www.maschinenbau-wissen.de/skript3/werkstofftechnik/verbundwerkstoffe/11-faserverbundwerkstoff>.
104. [Online] Technische Universität Berlin [Zitat vom: 25. 07 2016.] <http://mb-s1.upb.de/E-MechLAB/Verbundwerkstoff-Mechanik/Produkt/Herstellung/Handlaminiieren/>.
105. Siebenpfeiffer - Leichtbau Technologien im Automobilbau S.4 ff: Springer Vieweg. 978-  
3-658-04024-6.

106. [Online] Benteler SGL Automotiv Composites [Zitat vom: 25. 07 2016.]  
<http://www.benteler-sgl.de/technologien/resin-transfer-moulding-rtm/index.html>.
107. Meyer - Handbook of Pultrusion Technology S.4. New York, London: Chapman and Hall. 978-1-4684-7766-5.
108. Lee - Handbook of Composite Reinforcements S. 321ff: Wiley VCH, 1992. 0-471-18861-1.
109. Lengsfeld - Faserverbundwerkstoffe - Prepregs und ihre Verarbeitung S. 29ff. München : Carl Hanser Verlag, 2015. 978-3-446-43300-7.
110. Evonik, 08.2015, Internes Dokument
111. [Online] [Zitat vom: 08. 08 2016.] [http://www.structures.ethz.ch/research/composite-materials-and-processing/bicomponent-fibers/\\_jcr\\_content/par/twocolumn/par\\_right/fullwidthimage/image.imageformat.lightbox.1290568660.png](http://www.structures.ethz.ch/research/composite-materials-and-processing/bicomponent-fibers/_jcr_content/par/twocolumn/par_right/fullwidthimage/image.imageformat.lightbox.1290568660.png).
112. Grellmann, Seidler - Kunststoffprüfung, München: Carl Hanser Verlag, 2015. 978-3-446-44350-1.
113. Deutsches Institut für Normung: DIN EN ISO 179. Kunststoffe - Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften - Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung (ISO 179-1:2010): Beuth Verlag.
114. [Online] Item Industrietechnik GmbH [Zitat vom: 24. März 2016.]  
<http://glossar.item24.com/de/start/view/glossary/11/de%7Cen/item/kerbschlagbiegeversuch/>.
115. [Online] Polymerservice Merseburg [Zitat vom: 24. 08 16.] [http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Interlaminare\\_Scherfestigkeit](http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Interlaminare_Scherfestigkeit).
116. [Online] Polymerservice Merseburg [Zitat vom: 24. 08 16.] <http://www.polymerservice-merseburg.de/kunststoffpruefung/mechanische-pruefungen/sonstige-pruefungen/scheinbare-interlaminare-scherfestigkeit.html>.
117. Zosel, Barwich - UV vernetzbare Acrylat-Schmelzhaftklebstoffe. Mechanische Eigenschaften und Adhäsionsverhalten: Farbe & Lack, 6, 1996, 136-144.

118. Wetton - Dynamic mechanical thermal analysis of polymers and related systems. In Dawkins J.V.: Developments in Polymer Characterisation. : 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1986.
119. Fleischmann - Dynamisch Mechanische Analyse an dentalen kunststoffbasierten Werkstoffen. Regensburg : Medizinische Fakultät der Universität Regensburg, 2010.
120. [Online] [Zitat vom: 24. 08 2016.] <http://www.mk-atomy.de/protokolle/mc/dma.pdf>.
121. Mezger - Rheologie Handbuch, Hannover, Vincentz Network (2012).
122. [Online] TU Dresden [Zitat vom: 14. März 2016.] [https://tu-dresden.de/die\\_tu\\_dresden/fakultaeten/fakultaet\\_mathematik\\_und\\_naturwissenschaften/fachrichtung\\_chemie/mc/lehre/praktika/skripte-ipf/rheologie](https://tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_mathematik_und_naturwissenschaften/fachrichtung_chemie/mc/lehre/praktika/skripte-ipf/rheologie).
123. Holst - Reaktionsschwindung von Epoxidharz-Systemen. Darmstadt : Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2001.
124. [Online] FU Berlin [Zitat vom: 24. 08 2016.] [http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/\\_Unterlagen\\_Spektroskopie/ir.pdf](http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/_Unterlagen_Spektroskopie/ir.pdf).
125. [Online] FH Köln [Zitat vom: 24. 08 2016.] [http://www.gm.fh-koeln.de/~werkst/Hauptseiten/grund-ir\\_oK.pdf](http://www.gm.fh-koeln.de/~werkst/Hauptseiten/grund-ir_oK.pdf).
126. [Online] TU München [Zitat vom: 24. 08 2016.] <http://www.hedm.cup.uni-muenchen.de/download/raman.pdf>.
127. [Online] Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Technische Fakultät [Zitat vom: 24. März 2016.] <http://www.tf.uni-kiel.de/servicezentrum/neutral/praktika/anleitungen/b504.pdf>.
128. Eppe - Biomaterialien und Biomineralisation. Wiesbaden : Teubner Verlag, 2013.
129. Backhaus - Polymer-Keramik-Kompositmaterialien als Knochenersatz und die Wechselwirkung von Nanopartikeln mit Biomolekülen. Essen : Institut für anorganische Chemie der Universität Duisburg Essen, 2013.
130. Schmaljohann - Funktionalisierung von hochverzweigten Polyestern für den Einsatz als Beschichtungs- und Blendmaterial. München : Herbert Utz Verlag, 1998.

131. Fetters - Chain Dimensions and Entanglement Spacings, Physical properties of Polymers Handbook, Kapitel 25, 2006.
132. Knebl, Omeis - Reversibel vernetzte, thermoplastisch verarbeitbare Polymethacrylat-Formmasse. DE 4104319 A1 Deutschland, 20. 08 1992. Offenlegungsschrift.
133. Evonik Industries AG. Sicherheitsdatenblatt (EC 1907/2006) - m-Xylylenbismaleinimid (Compimide MXBI). [PDF] Marl-Darmstadt-Hanau-Essen : s.n., 2011.
134. Evonik Industries AG Technisches Datenblatt Plexiglas 8N. [[http://www.plexiglas-polymers.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/PLEXIGLAS-Molding-Compounds/de/Produktinformationen/PLEXIGLAS%208N\\_D.pdf](http://www.plexiglas-polymers.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/PLEXIGLAS-Molding-Compounds/de/Produktinformationen/PLEXIGLAS%208N_D.pdf)] s.l. : Evonik Industries AG, 2016.
135. [Online] Plastic Campus, Plexiglas 8N [<http://www.campusplastics.com/campus/de/datasheet/PLEXIGLAS%C2%AE+8N/Evonik+Industries+AG/66/6e68306e>] 2016.
136. Evonik Industries AG. [Online] [Zitat vom: 21. 07 2016.] <http://www.plexiglas.de/product/plexiglas/de/ueber/faq/Pages/eigenschaften.aspx>.
137. Leadbitter, Day, Ryan - PVC Compounds, Processing and Applications S. 22-23: Rapra Technology ltd., 1997. ISSN: 0889-3144.
138. Kaiser - Kunststoffchemie für Ingenieure S.95: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG; Auflage: 4 (9. November 2015), 2015. 978-3446446380.
139. Fox, Loshaek - Journal of Polymer Science 15, 371 - 390 , 1955
140. Macosko, Hale - Glass Transition Temperature as a Function of Conversion in Thermosetting Polymers. Macromolecules 1991,24, 2610-2621.
141. Richard - Technische Mechanik Festigkeitslehre S. 25. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2008. 978-3-8348-0454-9.
142. Kenntner - Herstellung von Gitterstrukturen mit Aspektverhältnis 100 für die Phasenkontrastbildung in einem Talbot-Interferometer. Karlsruhe : KIT Scientific Publishing, 2013. 978-3-7315-0016-2.

143. Hellwege, Knappe - Die Festigkeit thermoplastischer Kunststoffe in Abhängigkeit von den Verarbeitungsbedingungen. Darmstadt : Westdeutscher Verlag Köln und Opladen, 1960. 978-3-663-03438-4.
144. Oburger - Die Isolierstoffe der Elektrotechnik. Wien : Springer Verlag Wien GmbH, 1957. 978-3-662-24084-7.
145. Baur, Osswald, Rudolph - Saechtling Kunststoffaschenbuch. s.l. : Hanser, 2013. 978-3-446-43442-4.
146. Käufer - Arbeiten mit Kunststoffen - Aufbau und Eigenschaften. Berlin : Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1978. 978-3-642-81167-8.
147. Callister - Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: Eine Einführung, Utah: Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. 978-3-527-33007-2.
148. Staudinger - Die hochmolekularen organischen Verbindungen - Katschuk und Cellulose. Berlin : Springer Verlag, 1932. 978-3-642-90427-1.
149. Meichsner, Deuter, Groß, Beck, Menzel - Netzwerkgrößen UV-gehärteter Lackfilme. Farbe&Lack 103. Jahrgang (8/97) S. 45ff.
150. Treloar - The Physics of Rubber Elasticity, Clarendon Press, (1975)
151. Hild - Interpretation of equilibrium swelling data on model networks using affine and phantom network models; Polymer 38 . 3279-3293, (1997)
152. Scheffler - Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: Eine Einführung. s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Auflage: 1. Auflage , November 2012. 978-3527330072.
153. [Online] Mallinda - Reshaping the plastics industry [Zitat 14. 09 2016]  
<http://www.mallinda.com/about/>.
154. Taynton - Repairable Woven Carbon Fiber Composites with Full Recyclability Enabled by Malleable Polyimine Networks. Advanced Materials. Adv. Mater. 2016, 28, 2904–2909.
155. Zhang, Taynton - Novel covalently crosslinked malleable polymers and methods of use, 2015/138804 A1 17. 09 2015.

156. [Online] Mallinda - Reshaping Plastics Industry 14. 09 2016.  
<http://www.mallinda.com/our-material-in-action/>.
157. [Online] 16. 09 2016. [https://www.epo.org/news-issues/press/releases/archive/2015/20150611c\\_de.html](https://www.epo.org/news-issues/press/releases/archive/2015/20150611c_de.html).
158. [Online] 14. 09 2016. [https://www.epo.org/learning-events/european-inventor/finalists/2015/leibler\\_de.html](https://www.epo.org/learning-events/european-inventor/finalists/2015/leibler_de.html).
159. Alaitz, Roberto, Nerea, Alaitz, Cabanero, Rodriguez, Odriozola - Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites. Materials Horizons. DOI: 10.1039/c6mh00029k.
160. Capelot, Montarnal, Tournilhac, Leibler - Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets: J. Am. Chem. Soc. Band 134, Nr. 18, 2012, S. 7664–7667, doi:10.1021/ja302894k.
161. Sen - Coated Textiles - Principles and Applications S. 78ff: Taylor & Francis Group LLC, 2008. 978-1-4200-5345-6.
162. Wosnitza, Hilgers - Energieeffizienz und Energiemanagement - Ein Überblick heutiger Möglichkeiten und Notwendigkeiten. Wiesbaden : Springer Spektrum, 2012. 978-3-8348-1941-3.
163. Kurzweil, Frenzl, Gebhard - Physik Formelsammlung. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2009.
164. Hopmann - Flexible Serienfertigung von thermoplastischen FVK-Bauteilen - Inline-Imprägniertechnik mit Thermoplasten, Plastverarbeiter, 2014, Bde.  
<http://www.plastverarbeiter.de/46834/flexible-serienfertigung-von-thermoplastischen-fvk-bauteilen/>. Zugriff: 30.06.2016.
165. Plastic Omnium Auto Exterior Division Interne Abbildung.
166. Carbon Composites Magazin. Mitglieder, Marco Zichner zum Nutzen des CCEV für seine. Augsburg : Carbon Composites e.V., 2015, Ausgabe 2 Seiten 13-14.



167. [Online] [http://www.umformtechnik.net/hybridbauteile-das-beste-aus-zwei-welten\\_21580\\_de/](http://www.umformtechnik.net/hybridbauteile-das-beste-aus-zwei-welten_21580_de/). [Online] Meisenbach GmbH Verlag; Bamberg . [Zitat vom: 25. Mai 2016.] [http://www.umformtechnik.net/hybridbauteile-das-beste-aus-zwei-welten\\_21580\\_de/](http://www.umformtechnik.net/hybridbauteile-das-beste-aus-zwei-welten_21580_de/).
168. [Online] K-Zeitung Online Giesel Verlag GmbH - Verlag für Fachmedien. [Zitat vom: 25. Mai 2016.] <http://www.k-zeitung.de/composites-und-spritzguss-geschickt-kombiniert/150/1086/39269/>.
169. [Online] [Zitat vom: 25. Mai 2016.] <http://www.industrieanzeiger.de/home/-/article/12503/29430395//Gro%C3%9Fserientauglich>.
170. Neue Materialien Bayreuth GmbH - Anspritzen von PMMA Organoblechen - Abschlussbericht. Bayreuth 2016.
171. [Online] Campus Plastic [Zitat vom: 16. 08 2016.] <http://www.campusplastics.com/campus/de/datasheet/PLEXIGLAS%C2%AE+8N/Evonik+Industries+AG/66/6e68306e>.
172. Roth - Handbuch für Sternfreunde - Technik und Theorie S.32. Berlin/Heidelberg : Springer Verlag, 1999. 978-3-662-35368-4.
173. [Online] Sicherheitsdatenblatt dynalite 201-C200(x)/ 45% Carbon - PA 6.6 Consolidated Composite Laminate 14. 09 2016. <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=a080a87ec0af4f9694094a88e2f44aa5&ckck=1>.
174. Firma Zünd Systemtechnik AG - Bedienungsanleitung Zünd Cutter G3. [gedrucktes Buch] Altstätten 2016

## 10. Anhang

### 10.1 A1 – Prüfbericht IR- und Raman-Spektroskopie



#### 1. Prüfbericht Nr. A150003529

---

Auftragsdatum: 27.02.2015

IR- und Raman-Untersuchungen

---

Ziel der vorliegenden Untersuchungen sollte sein, eine Methode zu Bestimmung des Reaktionsgrades eine Vernetzers zu bestimmen. Die Vernetzung findet über eine Diels-Alder Reaktion statt, sollte daher – so die Erwartung - bei höheren Temperaturen reversibel sein.

Zur Untersuchung lagen daher zwei Proben vor: Eine mit und eine ohne Quervernetzer. In einem ersten Schritt sollte untersucht werden, ob Unterschiede zu detektieren sind und welche Methode hierzu geeignet ist. Es wurden daher sowohl IR- als auch Ramanspektren der beiden Proben aufgenommen und verglichen. Die Ergebnisse sind in den Abschnitten 1 und 2 zusammengefasst.

In einem weiteren Schritt sollte untersucht werden, ob eine Retro-Diels-Alder-Reaktion bei höherer Temperatur beobachtet und verfolgt werden kann. Hierzu wurden Untersuchungen am RamanMikroskop in Darmstadt durchgeführt, welches über einen heizbaren Proben Tisch verfügt.

Die Ergebnisse sind auf den nachfolgenden Seiten dargestellt. Hier ein kurzes Fazit:

- Im IR-Spektrum ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben. Geringe Abweichungen in einzelnen Spektrenaussagen erlauben weder eine qualitative noch eine quantitative Aussage.
- Im Raman-Spektrum sind Unterschiede deutlicher als im IR-Spektrum zu sehen. Jedoch sind auch diese nur relativ gering. Eine qualitative Unterscheidung ist zwar möglich, jedoch ist eine Quantifizierung mit guter Genauigkeit nicht möglich.
- Die These, dass die Retro-DA ab 130 °C stattfindet konnte mit Hilfe der durchgeführten Raman-spektroskopischen Untersuchungen nicht belegt werden. Eine deutlich höhere Vernetzerkonzentration ließe eine bessere Reaktionsverfolgung zu.

### 1. IR-Spektroskopie:

Mit Hilfe der ATR-Diamant-Einheit wurden die Spektren registriert. In der überlagerten Darstellung sind nur sehr geringe Unterschiede in dem abgebildeten Bereich zu erkennen.

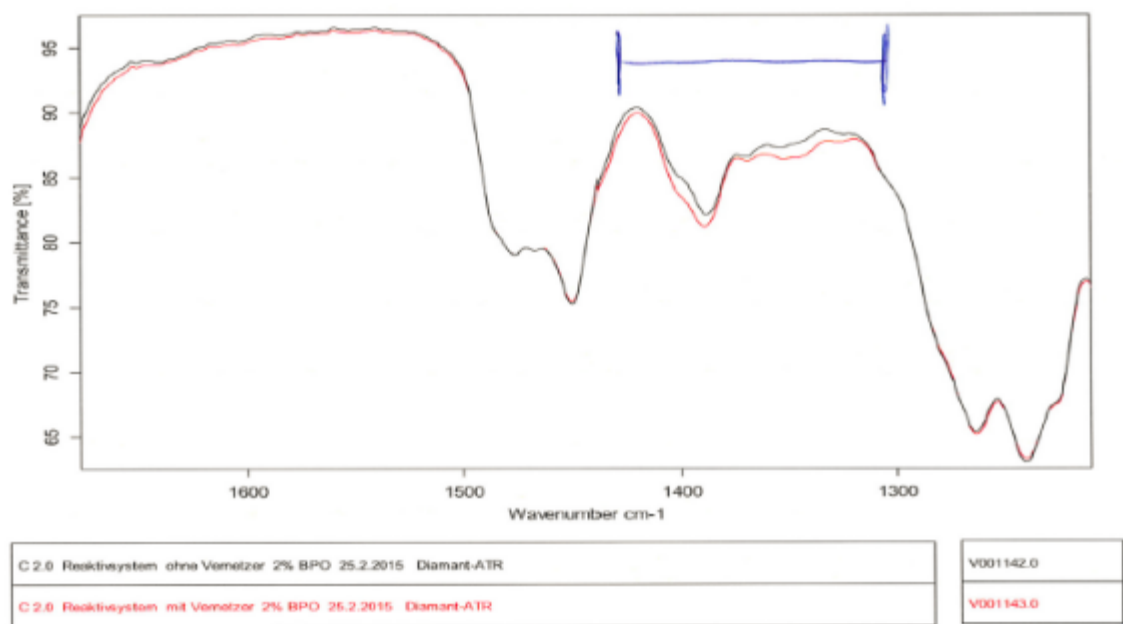


Abb. 1: Überlagerung der IR-Spektren der Proben mit (rot) und ohne (schwarz) Vernetzer. Unterschiede sind im markierten Bereich zu erkennen, jedoch nicht signifikant und für die Fragestellung verwendbar.

Fazit: Für eine qualifizierte Aussage sind die spektralen Unterschiede nicht ausreichend.

## 2. Ramanspektroskopie:

Die Ramanspektren der Proben wurden am BRUKER RFS-100S mit einer NIR-Laseranregung von 1064 nm registriert.

In Abbildung 2 sind die Spektren der beiden Proben (mit und ohne Vernetzer) übereinandergelagert dargestellt. Es zeigen sich an einigen, wenigen Stellen geringe Unterschiede der Proben (siehe Markierung mit Pfeilen). Die Unterschiede sind sehr gering, am deutlichsten ist die Differenz um  $1770\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Allerdings ist auch dieses Signal nur recht schwach ausgeprägt und liegt zudem an der Schulter eines deutlich intensiveren Signals.

Fazit: Eine qualitative Unterscheidung der Proben ist zwar möglich, jedoch dürfte auf Grund des schwachen Signals und der damit einhergehenden großen Ungenauigkeit bei der Integration, eine exakte Quantifizierung nicht möglich sein.

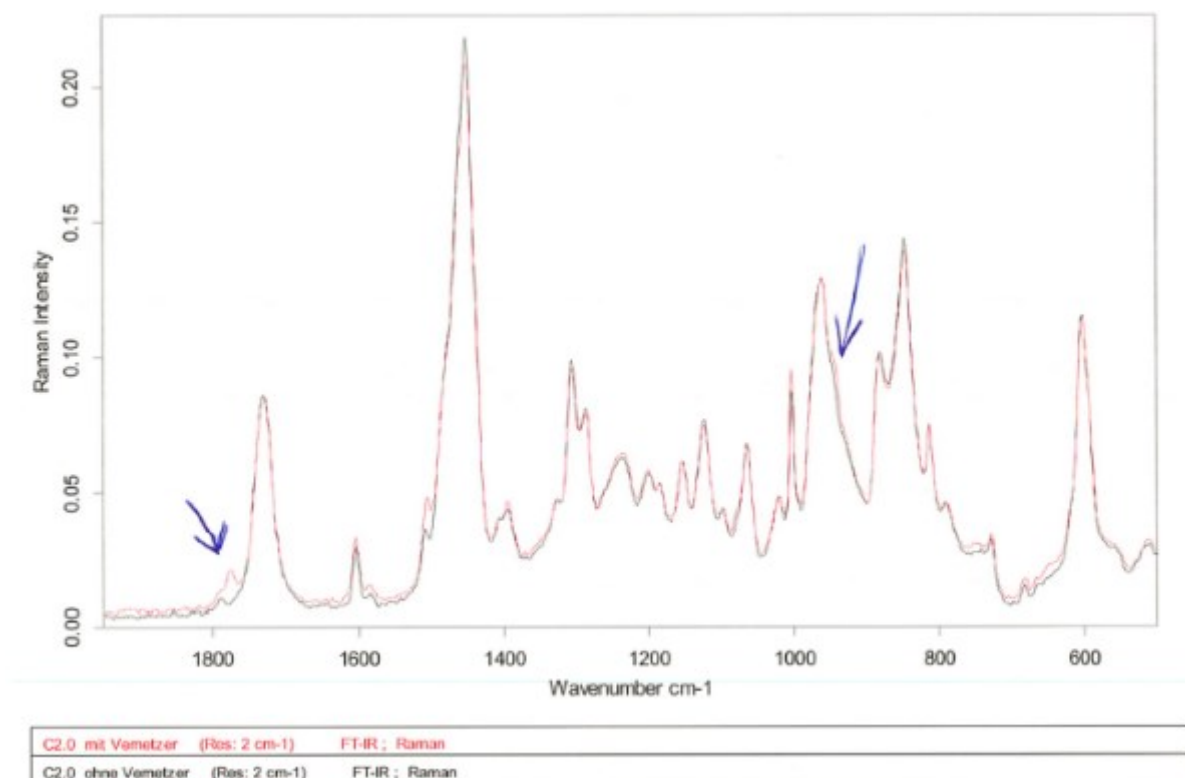


Abb. 2: Überlagerung der Raman-Spektren der Proben mit (rot) und ohne (schwarz) Vernetzer. Unterschiede sind mit Pfeilen markiert.

**Ramanmikroskopie:**

Die Messungen erfolgten an einem LabRam Spektrometer der Firma HORIBA mit einem 10fach Objektiv, Anregung mit Laser bei 785 nm. Von der Probe ohne Vernetzer wurde ein Raman-Spektrum bei Raumtemperatur gemessen, von der Probe mit Vernetzer eines bei Raumtemperatur und eines bei erhöhter Temperatur bei 140 °C. Während einer Messung bei 150 °C verfärbte sich die Probe signifikant irreversibel braun, daher wurde auf weitere Temperaturerhöhung verzichtet.

Aus der Theorie wären folgende Beobachtung bei Rückreaktion nach Vergleich von Spektren mit ähnlichen Strukturfragmenten im Bereich ca. 1500 – 2000  $\text{cm}^{-1}$  zu erwarten:

- Doppelbindungen des Polyfurfurylmethacrylates bei ca. 1505 + 1600  $\text{cm}^{-1}$ : Signale steigen bei Temperaturerhöhung an
- Doppelbindung des N-arylsbst. Maleimides bei ca. 1580 + 1590  $\text{cm}^{-1}$ : Signale steigen bei Temperaturerhöhung an
- Doppelbindung des Benzolrings bei: ca. 1607: Signal bleibt konstant
- Carbonylfunktion des N-arylsbst. Maleimides ca. 1765 könnte u.U. shiften zu geringeren Wellenzahlen (Trimethylsuccinimid C=O bei 1756  $\text{cm}^{-1}$ )
- Doppelbindung des Trisbst 3,4-Dihydrofuranrings: Es liegen keine Vergleichsspektren vor, jedoch zu 2,3-Dihydrofuran mit einem Signal bei 1618  $\text{cm}^{-1}$ . Da ein aromatischer Charakter nicht mehr vorhanden wäre, wäre im Vergleich zum Furfurylderivat ein Shift in Richtung 1640 Wellenzahlen erwarten, wobei ungewiss ist, wie weit.

Die gemessenen Raman-Spektren sind auf der folgenden Seite als überlagerter Plot dargestellt: Spektrum ohne Vernetzer in blau; Spektren mit Vernetzer in violet (RT) und in gelb (140 °C).

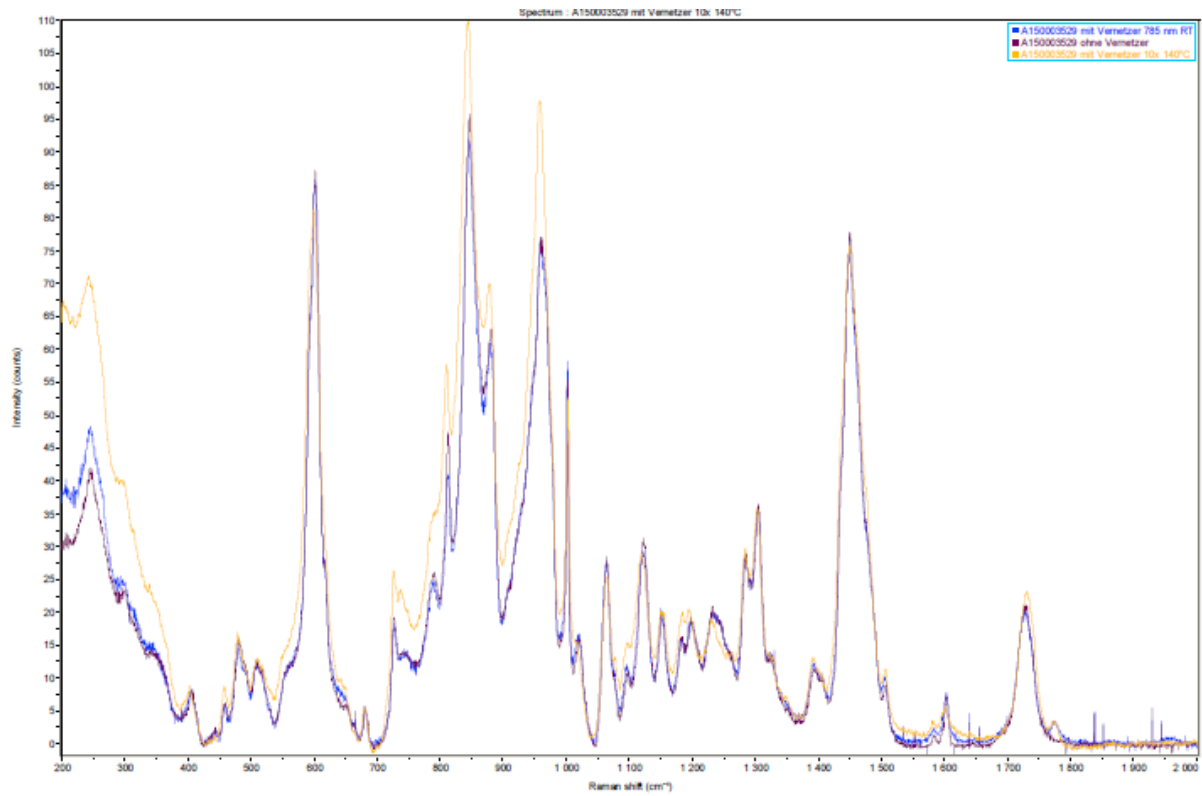


Abb. 3: Überlagerung der Raman-Spektren der beiden Proben: Ohne Vernetzer in blau; Spektren mit Vernetzer in violet (RT) und in gelb (140 °C).

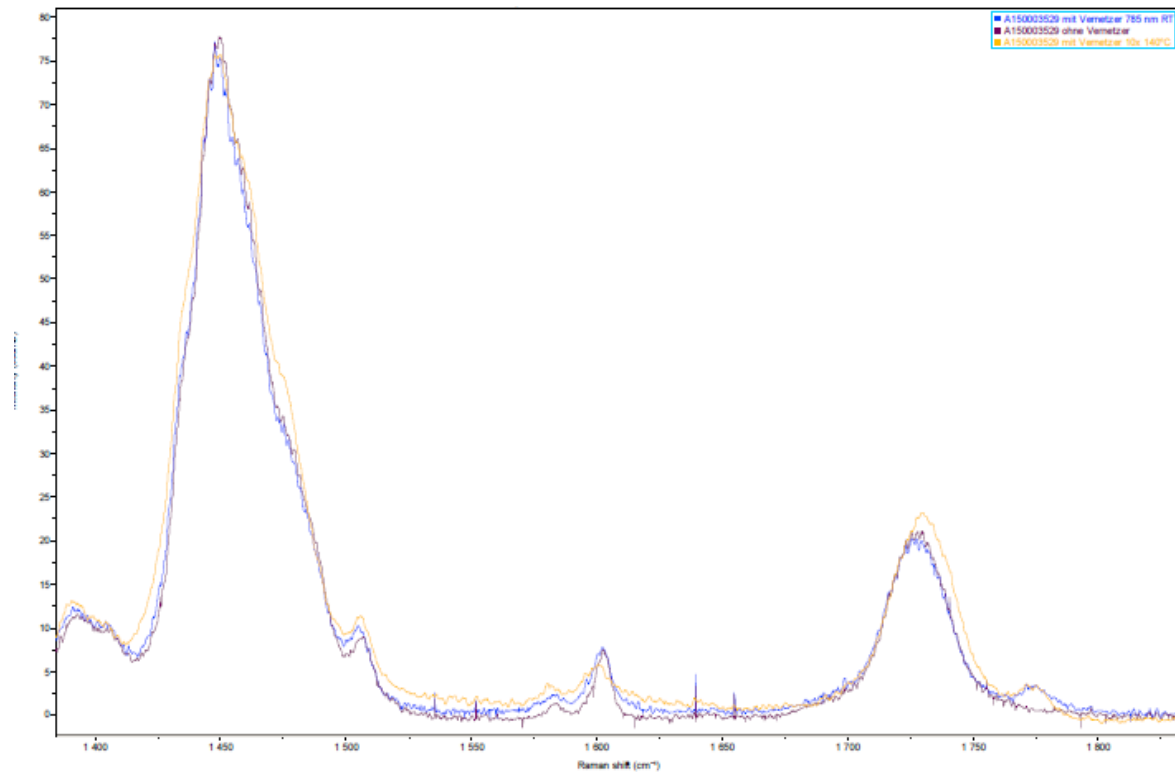


Abb. 4: Ausschnitt Carbonyl- und Doppelbindungssignale der Raman-Spektren der beiden Proben: Ohne Vernetzer in blau; Spektren mit Vernetzer in violett (RT) und gelb (140 °C).

#### Auswertung der Spektren:

##### *Spektrum vor Erhitzen (Signale in $\text{cm}^{-1}$ angegeben):*

- 1505 bereits im Spektrum ohne Vernetzer enthalten, zuzuordnen den Doppelbindungen des Polyfurfurylmethacrylates
- 1582 bereits im Spektrum ohne Vernetzer enthalten
- 1602 bereits im Spektrum ohne Vernetzer enthalten, zuzuordnen den Doppelbindungen des Polyfurfurylmethacrylates
- 1727 bereits im Spektrum ohne Vernetzer enthalten, zuzuordnen der methacrylischen Carbonylfunktion
- 1775 nicht im Spektrum ohne Vernetzer enthalten, zuzuordnen der Carbonylfunktion des Maleimides

##### *Erhitzte Probe:*

- Einige Absorptionen werden breiter
- Intensität bei ca.  $1600\text{cm}^{-1}$  sinkt im Vergleich zur Methacrylat-Carbonyl => spricht gegen postulierte Rückreaktion
- Weitere kleine Unterschiede sind zwar detektierbar, aber in chemischer Hinsicht kaum bewertbar. Sie liegen vornehmlich im Bereich der Gerüstschwingungen und können daher nicht eindeutig einer funktionellen Gruppe zugeordnet werden.

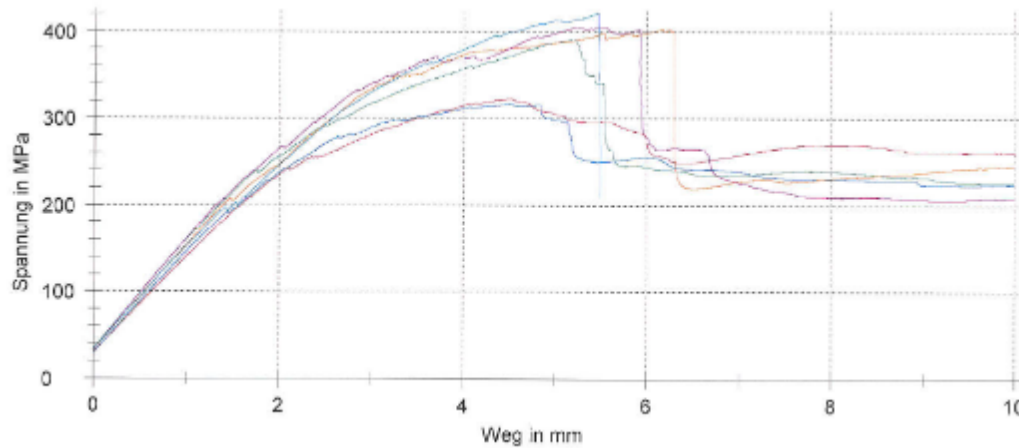
#### Fazit:

Die These, dass die Retro-Diels-Alder ab 130 °C stattfindet, kann mit Hilfe der durchgeführten Ramanspektroskopischen Untersuchungen nicht klar belegt werden. Dies ist vermutlich auf die geringen Unterschiede in den Spektren zurückzuführen, denkbar wäre eine Überlagerung des zu beobachteten Effekts durch Messungenauigkeiten (Temperaturvariation u.a.). Eine deutlich höhere Konzentration an Vernetzer ließe eventuell eine bessere Reaktionsverfolgung zu.

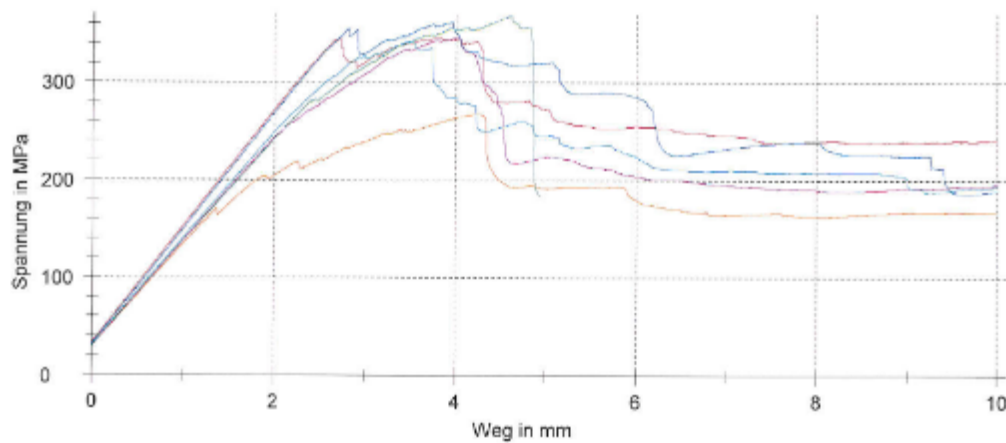
----- Ende des Prüfberichtes -----

## 10.2 A2-Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Proben aus dem Herstellungsprozess im Labormaßstab an der Universität Paderborn ohne Isolationsschicht

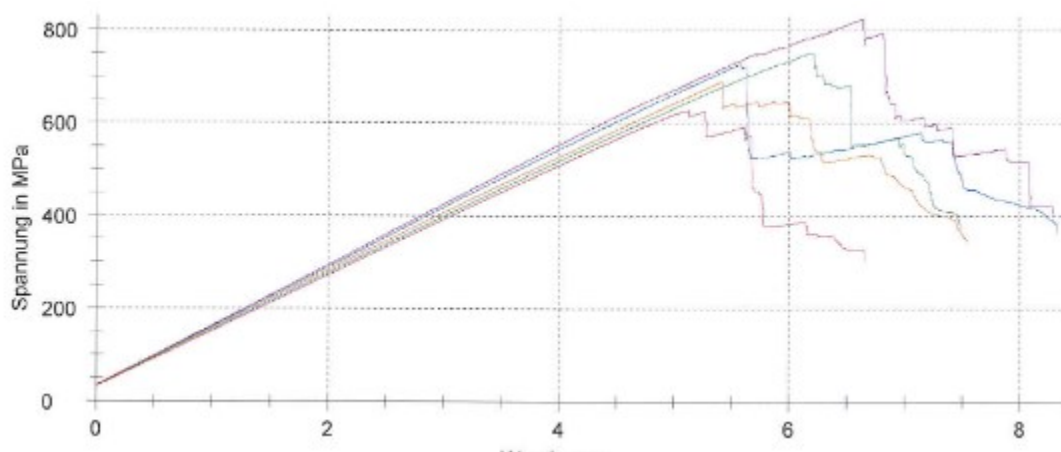
### Probe: P-1.3.1



### Probe: P-2.1.1



### Probe: P-3.2





## 10.3 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

## 10.4 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Thermisch reversibel vernetzte Polymermatrices für neuartige Faserverbund-Werkstoffe“**

selbst verfasst habe. Ich habe keine Quellen oder Hilfsmittel verwendet außer denjenigen, die ich in dieser Arbeit angegeben habe.

Ich erkläre außerdem, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt habe und dass ich diese Arbeit weder in dieser noch in anderer Form bereits als Prüfungsarbeit verwendet oder vorgelegt habe.

Recklinghausen, 22.09.2016



*Marcel Inhestern*